Numéro d'ordre : A.O. 10 731

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ D'AIX-MARSEILLE II

U.E.R. DE LUMINY

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean SUZANNE

MAITRE ASSISTANT

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PHASES BIDIMENSIONNELLES : CAS DU XÉNON ADSORBÉ SUR LA FACE (0001) DU GRAPHITE

Soutenue le 16 décembre 1974 devant la Commission d'Examen

MM.	J. FRIEDEL	Président
	X. DUVAL	Examinateurs
	R. KERN	
	D. ROBINSON	
	M. BIENFAIT	

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547006_0008

Numéro d'ordre : A.O. 10731

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ D'AIX-MARSEILLE II

U.E.R. DE LUMINY

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean SUZANNE

MAITRE ASSISTANT

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PHASES BIDIMENSIONNELLES : CAS DU XÉNON ADSORBÉ SUR LA FACE (0001) DU GRAPHITE

Soutenue le 16 décembre 1974 devant la Commission d'Examen

MM.	J. FRIEDEL	Président
	X. DUVAL	Examinateurs
	R. KERN	
	D. ROBINSON	
	M. BIENFAIT	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

"L'esprit Scientifique est essentiellement une rectification du savoir, un élargissement des cadres de la connaissance".

G. BACHELARD

A mes Parents,

A Danielle,
à Jean-Daniel,
à Frédéric,

A mes Frères et Soeurs,

Ce travail a été effectué au laboratoire des Mécanismes de la Croissance Cristalline de l'U.E.R. de Luminy à Marseille.

Monsieur le Professeur M. BIENFAIT est à l'origine de ce travail. Il n'a jamais cessé, tout au long de cette étude, de m'aider par ses conseils avisés. Il a su, dès le départ, me communiquer son enthousiasme et m'encourager lors des moments difficiles. Je voudrais lui exprimer ici ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements.

Monsieur le Professeur R. KERN a toujours montré un vif intérêt pour ce travail. Il a suivi de très près sa progression et m'a fait bénéficier, au cours de nombreuses discussions, de sa très grande expérience dans le domaine de la croissance cristalline. Je le prie d'accepter mes sincères et respectueux remerciements.

Je suis particulièrement reconnaissant à MM. les Professeurs J. FRIEDEL, X. DUVAL et D. ROBINSON d'avoir accepté de juger cette étude et les en remercie respectueusement.

Toute l'équipe du laboratoire des Mécanismes de la Croissance Cristalline de l'U.E.R. de Luminy est un peu responsable de la réussite de cette thèse. Je voudrais en particulier remercier J.P. COULOMB qui a participé activement à une partie de cette étude.

Je tiens à remercier également le personnel technique du Département de Physique pour l'aide efficace qu'il m'a apportée en réalisant certaines parties de l'appareillage.

Mesdames C. BORRELLI et S. HANANIA et Monsieur Ph. de NANTES ont contribué efficacement à l'élaboration du manuscrit Mesdames J. LUZZU et C. ESPINOSA se sont occupées du tirage, Madame M. TEISSERE de la reliure. Je tiens àles remercier très sincèrement.

Ce travail a pu être mené à son terme grâce à l'aide financière du CNRS (A.T.P. n° 1.I.01).

S O M M A I R E

I - INTRODUCTION.....1

II - LE SYSTEME XENON-GRAPHITE.....8

II.1.- Rappel des principaux résultats de THOMY et DUVAL.....8

II.2 - Notre travail.....9

III - TECHNIQUES UTILISEES POUR L'ETUDE DU SYSTEME XENON-GRAPHITE.....11

III.1 - Système à ultra-vide.....11

III.2.- Système d'introduction du xénon et la mesure des pressions.....12

III.2.1- Système d'introduction du xénon.....12

III.2.2- Mesure des pressions.....13

III.3.- Porte-échantillon et régulation de température.....14

III.3.1- Porte-échantillon.....14

III.3.2- La régulation de température.....15

III.4.- Le diffracteur à électrons lents.....17

III.5.- Spectroscopie des électrons Auger.....19

IV - PROPRIETES STRUCTURALES ET THERMODYNAMIQUES DES PHASES ADSORBEES.....22

IV.1.- Résultats expérimentaux.....22

IV.1.1- Caractérisation de la face (0001) du graphite.....22

a) Préparation de la surface.....22

b) Analyse par S.E.A.....23

c) D.E.L.....25

IV.1.2- Spectre Auger du xénon et étalonnage de la quantité adsorbée.....29

a) Spectre Auger du xénon.....29
b) étalonnage de la quantité de xénon adsorbée.32

IV.1.3- Isothermes d'adsorption première et deuxième couche.....32

a) Isothermes de la première couche.....32
b) Isothermes de la deuxième couche.....35

IV.1.4- Structure cristallographique des couches adsorbées.....35

a) Première couche.....35
b) Deuxième couche.....37
c) Discussion sur la structure exacte des phases adsorbées.....37

IV.1.5- Atténuation des pics Auger du graphite par le xénon adsorbé.....38

IV.1.6- Effet des électrons incidents sur l'adsorption du xénon.....40

IV.2.- Exploitation des résultats.....41

IV.2.1- Transition du premier ordre en phase adsorbée..41

IV.2.2- Chaleur latente et entropie d'adsorption de la première couche de xénon sur le graphite (0001)45

IV.2.3- Energie de liaison u_i° d'un atome de xénon sur le graphite (0001).....48

IV.2.4- Chaleur isostérique à faible degré de recouvrement.....49

IV.2.5- Chaleur et entropie de "fusion" bidimensionnelles du cristal 2D de xénon.....52

IV.2.6- Conclusion et discussion.....54

V - PROPRIETES VIBRATIONNELLES DU CRISTAL 2D DE XENON.....57

V.1.- Résultats expérimentaux.....57

V.1.1- Entropie d'adsorption.....57

V.1.2- Amplitude quadratique moyenne de vibration des atomes de xénon dans le cristal 2D.....58

V.2.- Modèle théorique.....64

V.2.1- Description du modèle.....64

V.2.2- Calcul de l'entropie d'adsorption.....66

V.2.3- Calcul des amplitudes quadratiques moyennes des vibrations des atomes de xénon du cristal 2D.....71

V.3.- Discussion et conclusion sur les propriétés vibrationnelles du cristal 2D de xénon.....72

VI - CINETIQUE DE CROISSANCE DU CRISTAL 2D DE XENON.....75

VI.1 - Résultats expérimentaux.....75

VI.2 - Exploitation et interprétation sommaire des résultats.....77

VII - CONCLUSION GENERALE.....80

- APPENDICES -

A. - COEFFICIENT DE DILATATION THERMIQUE DE SURFACE..... 83

B. - PROPORTIONNALITE ENTRE LA HAUTEUR PIC A PIC DE $\frac{dN(E)}{dE}$
ET LA QUANTITE DE MATIERE ADSORBEE..... 85

BIBLIOGRAPHIE.....

LEGENDE DES FIGURES.....

CHAPITRE I

INTRODUCTION

C'est depuis une dizaine d'année seulement que l'expérimentateur s'intéresse d'une manière intensive à l'étude détaillée des surfaces des solides et des phénomènes qui s'y déroulent. Cela est dû essentiellement au développement des techniques d'ultra-vide (U.V.) permettant d'atteindre des pressions résiduelles de l'ordre de 1.10^{-10} torr. A ces pressions, il faut au minimum une heure pour adsorber une monocouche d'atomes étrangers. On dispose donc d'un temps d'observation suffisamment long pendant lequel la surface ne se contamine pas.

Autour de la technique U.V. se sont développées de nouvelles méthodes d'étude des surfaces telles que la diffraction des électrons de faible énergie ou électrons lents (D.E.L.) ou la spectroscopie des électrons Auger (S.E.A.). Outre la caractérisation cristallographique et chimique des surfaces proprement dites, il est possible, à l'aide de ces deux techniques d'étudier l'adsorption des gaz sur ces surfaces. Dans le cas où la phase adsorbée se comporte comme de la matière à deux dimensions, le phénomène d'adsorption présente un intérêt supplémentaire. C'est ce qui se passe lorsque, dans certaines conditions de température et de pression, le composé s'adsorbe couche atomique après couche atomique. C'est à ce type de phénomène que nous nous sommes intéressés.

On peut se demander pourquoi la condensation d'une vapeur A sur un support B se fait parfois couche atomique après couche atomique (condensation bidimensionnelle) et parfois sous forme de petits cristallites (condensation tridimensionnelle). On sait que cela est lié à la différence entre l'énergie de liaison E_{A-A} de deux atomes d'adsorbat (gaz) et l'énergie de liaison E_{A-B} d'un atome d'adsorbat avec un atome du substrat (support).

a) si $E_{A-A} << E_{A-B}$, les atomes de gaz auront tendance

à s'adsorber en monocouche car l'état d'un atome A sur le support B correspondra à une énergie plus faible que l'état d'un atome A sur un atome A.

b) si $E_{A-A} >> E_{A-B}$, les atomes de gaz auront tendance à former des ilots car cela correspondra à un état d'énergie plus faible que l'adsorption en monocouche.

Evidemment ce raisonnement est schématique car il faut faire le bilan énergétique complet pour pouvoir comparer les croissances bi et tridimensionnelles sur support, mais il indique l'importance des énergies de liaison dans le processus de croissance. L'étude du comportement de la matière à deux dimensions est un sujet en plein développement. En particulier, les changements d'état des phases bidimensionnelles (2D) condensées sur un support monocristallin uniforme sont analysés depuis peu par un nombre croissant de théoriciens (1, 2) et d'expérimentateurs (3 - 15). Les études expérimentales ont pu se développer rapidement depuis que l'on sait fabriquer des surfaces cristallines uniformes de grandes dimensions, c'est-à-dire des surfaces ne comportant qu'un seul type de plan (hkl) et possédant peu de défauts.

LANDER et MORRISON (5) en 1966 ont été parmi les premiers à utiliser la D.E.L. pour déterminer la structure de phases physisorbées sur du graphite (0001). Ce travail original fut cependant effectué trop rapidement et qualitativement pour permettre une parfaite compréhension du comportement de la phase adsorbée.

En fait, peu d'études complètes ont été faites jusqu'à présent sur le comportement à la fois thermodynamique et cristallographique des monocouches adsorbées. Une des premières études systématique a été réalisée dans ce domaine par l'équipe

OUDAR, DOMANGE, KOSTELITZ et *PERDEREAU* (6-9). Il s'agit de l'adsorption du soufre sur les métaux. Les techniques utilisées étaient la mesure de la quantité adsorbée par le soufre radioactif, la D.E.L. et la S.E.A. Ce travail a permis de développer la chimie et la thermodynamique de surface des composés 2D ainsi que la détermination de leur structure.

Une analyse très fine de l'hélium adsorbé en sous-monocouche sur du graphite (0001) a été réalisée par *J.G. DASH* et *Al.* et *R.J. ROLLEFSON*. Les techniques utilisées sont différentes puisqu'elles comprennent essentiellement la calorimétrie (10) et la R.M.N. (11). A partir de considérations thermodynamiques, ces chercheurs ont pu mettre en évidence des phases gazeuses, liquides et solides 2D.

LARHER (3, 4) de son côté, a apporté une contribution fondamentale pour la compréhension des phases 2D condensées sur support étranger. Il a en effet étudié par la méthode volumétrique les isothermes à marche des gaz rares et du méthane adsorbés sur la face de clivage d'halogénures à structure lamellaire. Après avoir repris et développé le formalisme de la thermodynamique bidimensionnelle de *HILL* (16) *LARHER* l'a appliqué à ses résultats expérimentaux afin d'en déduire la structure des phases physisorbées.

Enfin, nous citerons le travail expérimental de *THOMY* et *DUVAL* (13-15) qui est certainement le plus original en physisorption et qui sert de base à notre étude. Ces auteurs ont mesuré les isothermes d'adsorption des gaz rares et du méthane sur du graphite exfolié. Les isothermes obtenues étaient les premières à comporter *des marches très abruptes en nombre élevé* (4 à 5). Dans ce cas d'isothermes à marches, on peut affirmer que l'adsorption

se fait *couche atomique après couche atomique* (14). Chaque couche peut être considérée comme une phase 2D quasi-idéale. La partie verticale des marches correspond alors à une transition 2D. En ce qui concerne la première couche, *THOMY* et *DUVAL* ont mis en évidence pour la première fois *2 parties verticales*, c'est-à-dire *deux sous marches* dans les isothermes des gaz rares (13).
La forte analogie avec les phases tridimensionnelles (3D) a conduit ces deux auteurs à admettre qu'il existait, en première couche, deux transitions bidimensionnelles du type :
"gaz 2D " $\rightleftarrows$ "liquide 2D" $\rightleftarrows$ solide 2D.
Poussant plus loin l'analogie, ils ont réussi à déterminer une *température critique* T_c (2D) et *la température d'un point triple bidimensionnel* T_t (2D) (15).

Ces résultats nous ont amené à choisir le système gaz rares-graphite comme système type pour l'étude des transitions de phase 2D. Les raisons essentielles sont les suivantes :

1) on connaît certaines de ses propriétés comme nous venons de le voir,

2) les transitions 2D qui ont lieu sont les plus nettes obtenues à ce jour et permettent l'application de la thermodynamique mise au point par *HILL* et *LARHER*,

3) on peut faire des calculs sur des modèles théorique simples car on connaît avec une bonne approximation les potentiels d'interaction entre atomes de gaz rares et entre atomes de gaz rares et atomes de carbone de la surface de graphite (17, 18).

Nous avons pensé que la comparaison entre les résultats expérimentaux et les modèles théoriques mis au point pour décrire les phénomènes pouvait apporter une meilleure compréhension du comportement à l'échelle atomique de la matière à 2 dimensions.

Nous avons choisi, pour notre étude, le système xénon-

graphite. Le choix du xénon est motivé par la considération suivante : c'est le gaz rare qui se condense à la plus haute température et peut être étudié dans un premier temps à des températures voisines de celle de l'azote liquide ; la première marche se forme alors à une pression suffisamment basse pour permettre d utiliser la D.E.L. et la S.E.A.
En outre, la croissance épitaxique des cristaux de gaz rares et en particulier le xénon sur du graphite (0001) a été étudiée en microscopie électronique haute résolution par l'équipe *VENABLES* et *Al.* (19-22). Il était donc intéressant d'observer les premières étapes de la croissance de ces cristaux par D.E.L. et S.E.A. et de comparer les résultats obtenus par les différentes techniques.

La diffraction des électrons de faible énergie est une technique bien adaptée à la détermination de la maille du réseau de surface avec ou sans adsorbat. En principe, la D.E.L. devrait permettre d'obtenir beaucoup plus d'informations sur les propriétés de surface (23). Cependant, on se heurte rapidement à des difficultés d'interprétation liées aux processus dynamiques de multidiffraction (23, 24). Il existe tout de même quelques cas particuliers où la théorie cinématique s'applique moyennant un certain nombre de précautions dont nous reparlerons. C'est précisément le cas du xénon cristallin comme l'ont montré *IGNATJEVS*, *PENDRY* et *RHODIN* (25). Utilisant le comportement cinématique du xénon, *IGNATJEVS*, *RHODIN* et *Al.* (26, 27) ont déterminé le facteur de *DEBYE-WALLER* et déduit les *températures de Debye* de surface de ce cristal de gaz rare. Ainsi, dans ce cas, il était possible d'avoir accès d'une manière simple, aux propriétés vibrationnelles de surface. Nous verrons qu'il est possible de généraliser ce type d'étude au xénon physisorbé.

La S.E.A. est une technique très efficace pour l'analyse chimique des quelques premières couches superficielles des solides cristallisés ou non. Si un étalonnage préalable est possible, elle permet de mesurer la quantité de matière déposée sur une surface comme l'ont montré pour la première fois *WEBER* et *JOHNSON* (28).

En partant de ces considérations, nous avons pensé que ces deux techniques étaient appropriées à l'étude des transitions de phase 2D qui ont lieu dans le système xénon-graphite.

Jusqu'à présent, l'analyse des isothermes à marche avait été faite sur des poudres graphités ou plus récemment du graphite exfolié avec le travail de *THOMY* et *DUVAL*. La cristallographie des surfaces (0001) adsorbantes était mal connue ainsi que leur état de propreté. Enfin, les méthodes volumétriques utilisées ne permettaient pas d'analyser le système xénon-graphite à des pressions inférieures à 1.10^{-4} torr.

La D.E.L. et la S.E.A. possèdent les avantages suivant par rapport à la méthode volumétrique :

a) on peut travailler en U.V. sur un cristal de graphite de petites dimensions (5 x 5 mm),

b) la S.E.A. est un moyen de contrôle de la propreté de la surface du substrat avant et après adsorption. Elle permet, après étalonnage, de mesurer la quantité de gaz rare adsorbé avec une très bonne sensibilité (1/500 de couche) donc de tracer les isothermes. Elle offre en outre la possibilité de mesurer la variation de cette quantité en fonction du temps, donc d'avoir accès à la cinétique de croissance de la phase 2D,

c) la D.E.L. utilisée conjointement à la S.E.A. précise la structure de l'adsorbat en tout point des isothermes. Elle donne accès au comportement vibrationnel du cristal 2D,

d) ces 2 techniques offrent la possibilité de travailler à des pressions inférieures à 1.10^{-4} torr, donc dans un domaine non exploré par *THOMY* et *DUVAL*.

Nous situerons dans le chapitre II, notre travail par rapport à celui de *THOMY* et *DUVAL*. Dans le chapitre III, nous décrirons les techniques utilisées et leurs possibilités. Dans le chapitre IV, nous donnerons les résultats expérimentaux concernant les propriétés structurales et thermodynamiques des phases adsorbées. Ces résultats permettent d'avoir accès aux grandeurs énergétiques et entropiques des phases 2D.

Dans le chapitre V nous analyserons les propriétés vibrationnelles du cristal 2D tirées de deux séries d'expériences. La première concerne la mesure de l'entropie d'adsorption de ce cristal à partir des isothermes obtenues par S.E.A., la deuxième série concerne la mesure de l'amplitude quadratique moyenne de vibration des atomes de xénon à partir de la D.E.L. Dans ce même chapitre, les résultats expérimentaux sont comparés à un modèle théorique, ce qui permet de se donner une représentation approchée des forces de rappel agissant entre atomes.

Dans le dernier chapitre, la cinétique de croissance du cristal 2D de xénon est mesurée en fonction de la sursaturation. C'est la première fois qu'une analyse de croissance bidimensionnelle est effectuée. Nous indiquerons quelles sont nos conclusions sur cette étude préliminaire.

C H A P I T R E II

LE SYSTEME XENON-GRAPHITE

Pour situer notre travail, il est nécessaire de rappeler les résultats essentiels de *THOMY* et *DUVAL*. Nous indiquerons ensuite ce que notre étude apporte de nouveau pour la connaissance de ce système.

II - 1 - RAPPEL DES PRINCIPAUX RESULTATS DE THOMY ET DUVAL.

On trouvera un historique de l'étude des isothermes à marches dans la thèse de *LARHER* (3) ou celle de *THOMY* (12). Nous analyserons donc directement les travaux de *THOMY* et *DUVAL*. Nous avons vu dans l'introduction qu'ils ont obtenu des isothermes d'adsorption ayant une forme plus compliquée que celles observées jusqu'alors. Elles présentent quatre marches et parfois cinq. Ceci indique qu'il se forme quatre ou cinq couches atomiques successives, à sous saturation avant la croissance du cristal tridimensionnel. La qualité de leurs isothermes est expliquée en général par la grande homogénéité de la surface (0001) du graphite utilisée (13, 29, 30). Cette grande homogénéité est obtenue en exfoliant le graphite à partir de son composé d'insertion avec le chlorure ferrique (13).

THOMY et *DUVAL* ont plus particulièrement étudié l'évolution de la première marche des isothermes de krypton, xenon et méthane.

En ce qui concerne le xénon, ils ont travaillé dans un domaine de température compris entre 101 et 118°K et un domaine de pression situé entre 1.10^{-4} et 1. torr. Comme nous l'avons déjà dit dans l'introduction, la première marche se dédouble en deux sous-marches au-dessus d'une température $T_t(2D) = 99°K$ qui est considérée comme un point triple bidimensionnel à cause de la très forte analogie avec les isothermes obtenus dans le cas tridimensionnel. De même, il existe une température critique $T_c(2D) = 117°K$ au-delà de laquelle il n'y a plus de partie verticale dans les isothermes.

En résumé, d'après les travaux de *THOMY* et *DUVAL*, on peut dire que lors de la formation de la première couche et suivant le domaine de température, on observe les transitions de phase 2D suivantes :

a) $T < 99°K$ "gaz 2D" $\rightleftarrows$ solide 2D

b) $99°K < T < 117°K$ "gaz 2D" $\rightleftarrows$ "liquide 2D" $\rightleftarrows$ solide 2D

c) $T > 117°K$ état hypercritique $\rightleftarrows$ solide 2D

Afin d'éviter une interprétation hâtive, nous noterons "gaz 2D" et "liquide 2D" entre guillemets à cause de l'incertitude existant quant à la véritable signification de ces phases bidimensionnelles. Nous reviendrons plus tard sur ce problème (chapitre IV). Cependant, on peut dire d'ores et déjà qu'un "gaz 2D" est une phase bidimensionnelle adsorbée plus diluée θ degré de recouvrement $< 0,1$ que "liquide 2D" ($\theta \simeq 0,8$) ; la phase solide correspondant à $\theta \simeq 1$.

II - 2 - NOTRE TRAVAIL.

Le travail de *THOMY* et *DUVAL* constitue une base très solide pour notre étude des transitions de phase à deux dimensions. On peut, cependant, se demander quel est l'intérêt de reprendre un travail qui semble suffisamment développé. Remarquons, premièrement, que notre domaine d'étude prolonge leur travail puisqu'il s'étend en températures de 102°K à 55°K, et en pressions de 3.10^{-4} torr à 5.10^{-10} torr. Deuxièmement, les méthodes d'analyse que nous utilisons sont différentes puisqu'il s'agit de la S.E.A. et la D.E.L. Enfin, le travail de *THOMY* et *DUVAL* ne permettait pas d'avoir accès à certains paramètres dont la connaissance devrait apporter une meilleure compréhension de la matière à deux dimensions et du phénomène d'adsorption dans le cas du xénon adsorbé sur le graphite (0001). Parmi ces paramètres, nous citerons :

a) la structure exacte des couches adsorbées, ainsi que les changements éventuels de structure en fonction de la quantité adsorbée

b) l'énergie de liaison d'un atome de xénon sur la surface du graphite

c) l'entropie d'adsorption

d) la chaleur et l'entropie de "fusion" du cristal 2D

e) les propriétés vibrationnelles des atomes de xénon dans le cristal 2D

f) la cinétique de croissance du cristal 2D.

Nos mesures faites par D.E.L. et S.E.A. ont permis de déterminer avec plus ou moins de précision, comme nous le verrons chapitre IV etV, ces différents paramètres. En fait, nous avons obtenu plus que cela. En effet, nous avons été amenés à caractériser la surface du graphite. Ceci nous a permis d'analyser l'influence de l'état de la surface de ce cristal sur la qualité des isothermes.

C H A P I T R E III

TECHNIQUES UTILISEES
POUR L'ETUDE DU SYSTEME XENON-GRAPHITE

La photo de la figure III-1 représente l'ensemble de l'appareillage utilisé pour notre travail.

III - 1 - SYSTEME A ULTRA-VIDE

Le système à ultra-vide (U.V.) comprend essentiellement une enceinte en acier inoxydable sur laquelle sont fixés les différents appareillages de mesure : jauges ; manipulateur porte-cristal avec sa tête cryogénique ; un diffracteur d'électrons lents composé d'une optique à grille et d'un canon à incidence normale (D.E.L. et Auger) ; un canon à incidence rasante (Auger) ; une rampe d'admission de gaz, et enfin les différentes pompes : une pompe à membrane, deux pompes à zéolithes, une pompe ionique et un sublimateur de titane.

Pour atteindre une pression résiduelle de l'ordre de 1.10^{-10} torr, il est nécessaire d'étuver l'ensemble du système U.V. à 250°C pendant 24 heures environ. Un analyseur de gaz permet de mesurer les pressions partielles des gaz résiduels. Un résultat typique d'analyse faite après étuvage, pour une pression totale résiduelle de 3.10^{-10} torr est donné tableau I.

TABLEAU III-1

Analyse de gaz résiduels (*)

Gaz résiduel	H_2O	CO_2	H_2	O_2	*He*	*Autres*
Pression partielle en torr	$1,4.10^{-10}$	$0,2.10^{-10}$	$0,6\ 10^{-10}$	$0,5.10^{-10}$	$0,1.10^{-10}$	$<1.10^{-10}$

(*) Pression totale : ≃ 3.10^{-10} torr.

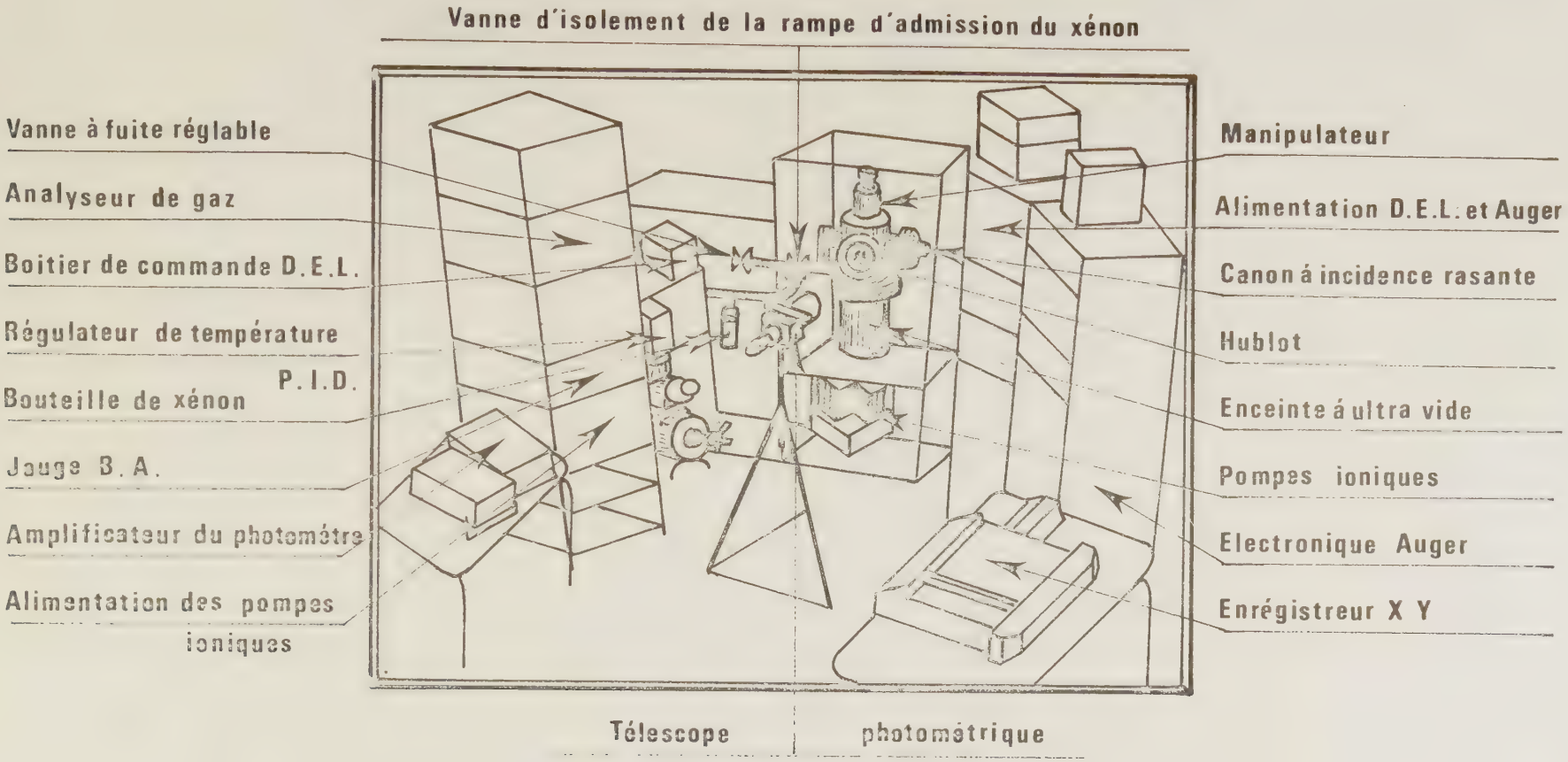

Vanne d'isolement de la rampe d'admission du xénon
Vanne à fuite réglable
Analyseur de gaz
Boitier de commande D.E.L.
Régulateur de température P.I.D.
Bouteille de xénon
Jauge B.A.
Amplificateur du photomètre
Alimentation des pompes ioniques
Manipulateur
Alimentation D.E.L. et Auger
Canon à incidence rasante
Hublot
Enceinte à ultra vide
Pompes ioniques
Electronique Auger
Enrégistreur X Y
Télescope photométrique

fig. III-1

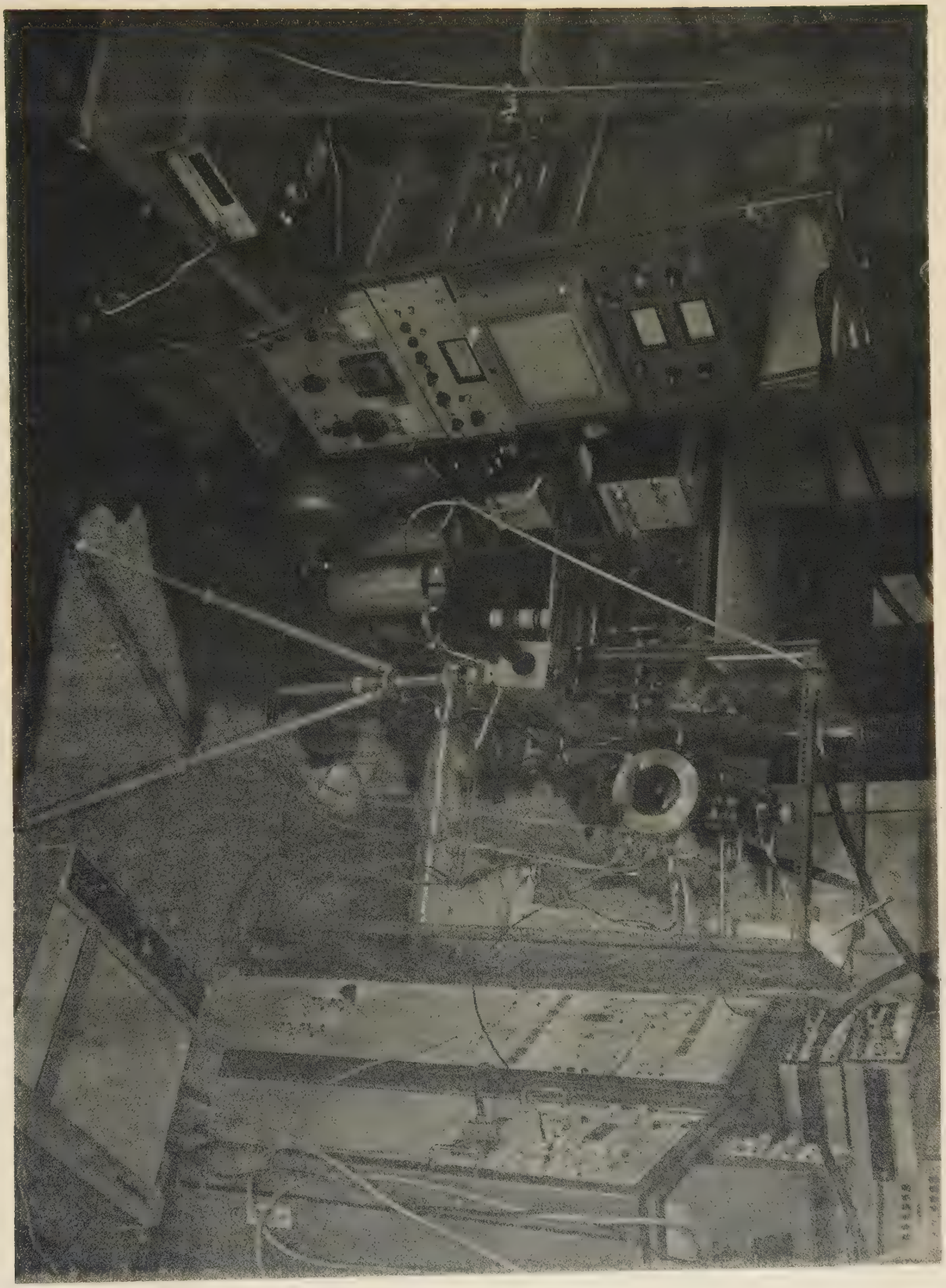


fig. III. 1

Afin d'éliminer la vapeur d'eau résiduelle, nous avons muni notre système d'un piège refroidi à l'azote liquide. La pression dans l'enceinte qui était de 3.10^{-10} torr passe alors à 1.10^{-10} torr et l'analyse des gaz résiduels est donnée tableau

TABLEAU III-2

Analyse de gaz résiduels (*)

Gaz résiduel	H_2O	CO_2	H_2	O_2	*He*	*Autres*
Pression partielle	$0,5.10^{-10}$	$0,1.10^{-10}$	$0,4.10^{-10}$	$0,3.10^{-10}$	$0,1.10^{-10}$	$<1.10^{-11}$

(*) Pression totale : ≃ 1.10^{-10} torr.

Cette analyse des gaz résiduels est faite systématiquement avant chaque série de manipulations. On remarque qu'il y a très peu d'impuretés dans l'enceinte avant l'introduction du xénon. La plupart des gaz résiduels sont à des pressions inférieures à 1.10^{-10} torr. Un calcul simple montre qu'à ces pressions il faut environ 3 heures pour former une monocouche d'eau en admettant un coefficient de collage égal à 1, ce qui laisse suffisamment de temps pour faire nos expériences. En fait, même au bout de 3 heures l'analyse Auger de la surface montre, dans les limites de sa sensibilité, qu'il n'y a pas d'oxygène donc de vapeur d'eau adsorbée à la surface du graphite.

III - 2 - SYSTEME D'INTRODUCTION DU XENON ET LA MESURE DES PRESSIONS

III - 2.1 - Système d'introduction du xénon

La chambre U.V. est munie d'une rampe que l'on peut isoler à l'aide d'une vanne (fig.III-2). Cette rampe est reliée à la chambre

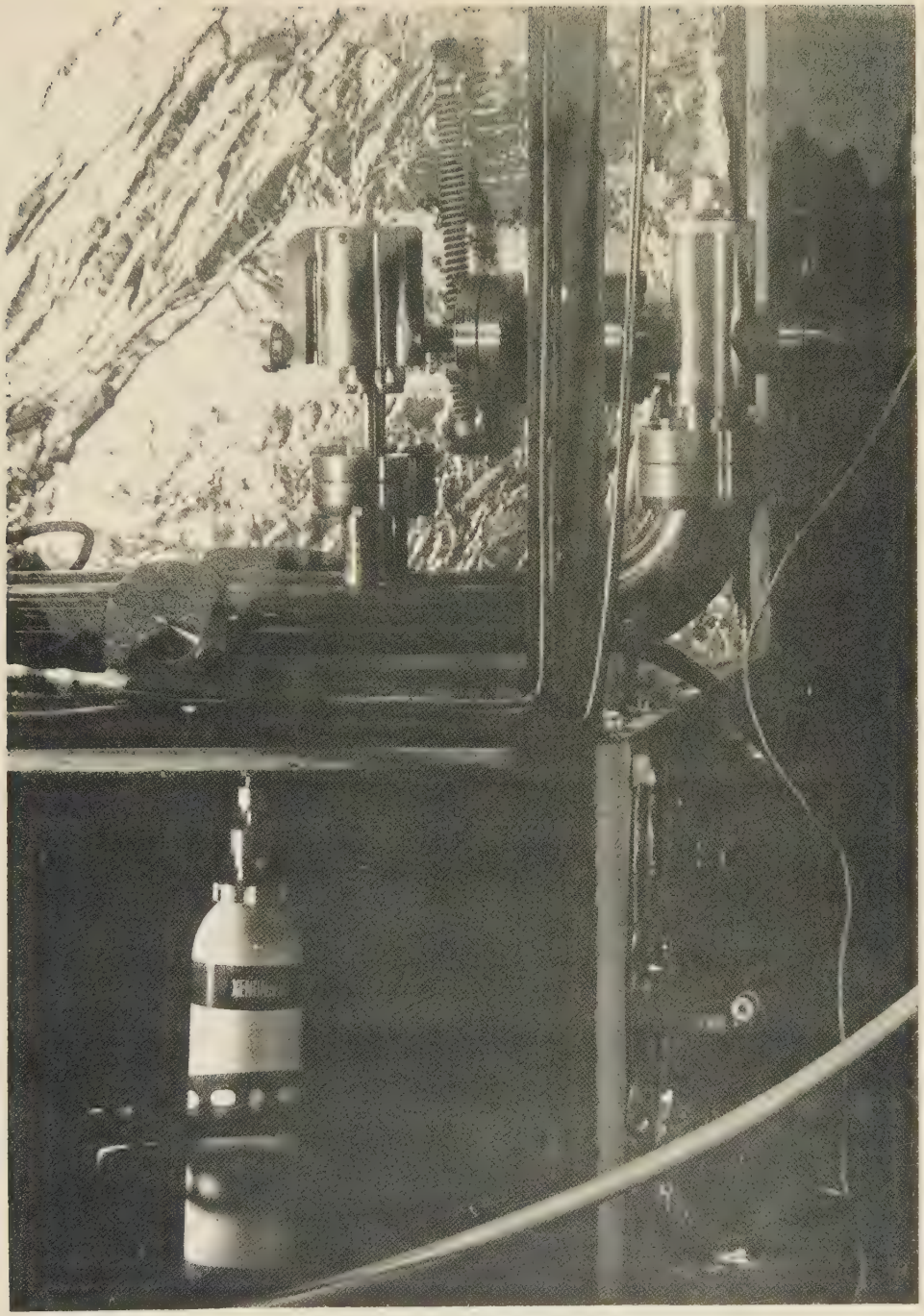


fig.III·2

U.V. par une microfuite réglable ; elle est munie d'une deuxième vanne reliée à une bouteille de xénon de pureté N 35. Une fois qu'un vide de l'ordre de 1.10^{-10} torr a été réalisé dans l'ensemble chambre + rampe, on isole cette dernière et l'on y introduit le xénon à une pression de 0,5 torr lue sur une jauge thermocouple. Ensuite, le xénon peut être introduit dans l'enceinte où se trouve l'échantillon de graphite à l'aide de la microfuite. La pression de xénon peut alors être fixée à une valeur quelconque entre quelques 10^{-10} torr et 10^{-4} torr.

III - 2.2 - Mesure des pressions

Nous disposons sur notre enceinte, comme nous l'avons déjà dit plus haut, d'un analyseur de gaz qui permet aussi la mesure de la pression totale. C'est de cet appareil dont nous nous servons pour mesurer la pression de xénon lorsque celle-ci est inférieure à 1.10^{-6} torr.

Pour mesurer des pressions supérieures à 1.10^{-6} torr, nous utilisons une jauge Bayert-Alpert à faible courant d'émission. Elle permet la mesure des pressions depuis 1.10^{-6} torr jusqu'à 1 torr. Toutes ces jauges sont étalonnées par le constructeur par rapport à un gaz de référence qui, en général, est l'azote. Bien que l'on connaisse le facteur correctif (constante d'ionisation) permettant de mesurer la pression de xénon, nous avons préféré faire un étalonnage des jauges B.A. à l'aide d'une jauge de Mac Leod. On sait qu'une telle jauge permet la mesure des pressions depuis quelques torr jusqu'à quelques 10^{-5} torr. Pour les pressions inférieures à 10^{-6} torr, nous supposons que les jauges B.A. sont linéaires ce qui est généralement le cas. Cette hypothèse s'est d'ailleurs trouvée confirmée comme nous le verrons par l'ensemble de nos résultats. La précision dans la lecture des pressions est meilleure que 5 %. Mais il est bien certain que l'extrapolation de l'étalonnage vers les basses pressions, de même que l'étalonnage lui-même, introduit certainement des erreurs systématiques que

l'on peut difficilement évaluer directement. Cependant, l'accord entre nos mesures et les résultats de *THOMY* et *DUVAL* que nous avons pris comme référence, permettra d'estimer ces erreurs et de montrer qu'elles sont peu importantes.

III - 3 - PORTE-ECHANTILLON ET REGULATION DE TEMPERATURE

III - 3.1 - Porte-échantillon

Pour travailler en D.E.L. il est nécessaire de disposer d'une part d'un porte-échantillon de faible dimension afin de pouvoir observer les taches de diffraction, d'autre part le porte-échantillon doit permettre le déplacement dans différentes directions. Toutes ces conditions sont difficiles à remplir lorsqu'il faut, en outre, refroidir l'échantillon à la température de l'azote liquide et en même temps pouvoir le chauffer à 800°C. Le refroidissement est nécessaire pour notre étude de l'adsorption du xénon sur le graphite et le chauffage à 800°C permet le dégazage et nettoyage de la surface du substrat comme nous le verrons plus loin.

Afin de satisfaire à toutes ces conditions, nous avons mis au point le système porte-échantillon représenté sur la figure III-3 . Le cristal et le détecteur de température sont appliqués contre un petit réservoir en acier inox (diamètre 1 cm ; épaisseur 6 mm) dans lequel nous faisons circuler un fluide réfrigérant. Ce réservoir est monté sur l'axe d'un manipulateur. La température désirée est obtenue en faisant varier le débit du fluide réfrigérant à l'aide d'une vanne électropneumatique commandée par un régulateur à action proportionnelle, intégrale et dérivée (P.I.D.) (31). Le détecteur de température est une résistance de platine à trame pelliculaire. Ses dimensions (5 x 5 mm) sont suffisamment petites pour permettre de la placer sur le réservoir porte-échantillon. Sa valeur à 22°C est 50 Ω. La courbe de variation de la

fig. III·3

résistance en fonction de la température est fournie par le constructeur. Le détecteur est collé sur l'une des faces du réservoir à l'aide d'un ciment spécial ne dégazant pas en U.V. même lorsqu'il est chauffé à 800° C. Le cristal est collé sur l'autre face du réservoir à l'aide de graphite colloïdal. Il est alors en bon contact thermique et électrique avec le support. Une plaque en acier inox percée d'un trou rectangulaire de 4 x 6 mm est maintenue contre le cristal et est isolée du reste du porte-échantillon. Elle sert d'électrode pour le chauffage du graphite par effet Joule. L'autre électrode est constituée par le réservoir. Le trou rectangulaire permet le passage du faisceau électronique pour la D.E.L. ou la S.E.A. Un courant de 10 à 15 A sous 2 volts environ, permet de porter le cristal à une température comprise entre 500 et 800°C.

Nous avons remarqué que lorsque le cristal n'est pas collé sur le réservoir, mais simplement plaqué mécaniquement, la température de sa surface était supérieure de 10° à celle qu'indiquait la résistance de platine au voisinage de 80°K.

III - 3.2 - La régulation de température.

Nous utilisons un régulateur de température P.I.D. qui délivre un courant dont l'intensité dépend de l'écart mesure-consigne. Ce courant sert à asservir une vanne électropneumatique placée sur le trajet du fluide réfrigérant. En agissant sur le débit de ce fluide, la vanne tend à réduire l'écart mesure-consigne et permet ainsi la régulation de la température de l'échantillon.

Ce régulateur a été conçu de telle façon que toute dérive d'une grandeur électrique soit inférieure à 0,1 %. En particulier, la dérive de la tension de référence (correspondant à la température de consigne) et de la tension d'alimentation du pont de mesure de la résistance de platine est de l'ordre de 0,004 % par degré C. D'autre part, le courant passant dans la résistance

de platine est suffisamment faible (1 mA) pour que l'on puisse négliger l'échauffement qu'il provoque. Les performances de l'appareil sont largement suffisantes pour réaliser une régulation de température au $\frac{1}{10}$ de degré.

Selon le domaine de température dans lequel nous désirons travailler, nous utilisons différents types de fluides réfrigérants. Les performances sont consignées dans le tableau III-3

TABLEAU III-3

Fluide réfrigérant	*Domaine de température (°K)*	*Ecart de température maximal par rapport à la valeur de consigne*
Hélium gazeux	200 à 130	0,1
Hydrogène gazeux	200 à 90	0,1
Azote liquide	100 à 85	0,25
Hélium liquide	90 à 45	0,25

Lorsque le fluide réfrigérant est un gaz (Hydrogène ou Hélium), nous le refroidissons par échange thermique dans un serpentin plongé dans de l'azote liquide. Dans ce cas, la régulation est réalisée à mieux que le $\frac{1}{10}$ de degré près. Avec l'azote liquide, la régulation la plus efficace est obtenue en agissant sur la pression de l'azote dans les canalisations. Ainsi, nous faisons varier la température d'ébullition de l'azote. Cette manière de procéder s'est avérée meilleure que la régulation du débit d'azote liquide. Avec l'hélium liquide, il est à peu près certain que nous avons de l'hélium gazeux à la sortie du porte-cristal et peut-être même à l'intérieur. En effet, le liquide a une très faible chaleur de vaporisation (5 cal/g contre 48 cal/g

pour l'azote liquide) et les pertes thermiques sont très élevées car notre système était prévu pour fonctionner à l'azote liquide. Nous avons obtenu une régulation de la température en agissant sur le débit du fluide.

On remarquera que les performances atteintes avec les fluides liquides en ce qui concerne la régulation sont moins bonnes qu'avec les fluides gazeux. Cela est sans doute dû au phénomène de cavitation qui gêne la propagation du liquide en ébullition.

C'est essentiellement avec l'azote liquide et l'hélium liquide que nous avons travaillé. Mais nous pouvons remarquer, d'après le tableau III-3 qu'il est possible de couvrir, grâce à notre système, une très large gamme de températures depuis 200°K jusqu'à 45°K avec un type de porte-échantillon relativement simple puisqu'il était prévu, comme nous l'avons dit, pour fonctionner à l'azote liquide.

III - 4 - LE DIFFRACTEUR A ELECTRONS LENTS.

Nous utilisons un diffracteur à électrons lents classique à 4 grilles qui peut servir également de spectromètre Auger. Le manipulateur (figure III-4) permet de positionner le cristal par rapport au faisceau électronique et autorise une rotation de ± 90° de la normale au porte-échantillon par rapport à l'axe du canon à électrons.

Le faisceau émis par la cathode est focalisé grâce à plusieurs anodes A_1, A_2, A_3 ; il a, au niveau du cristal, un diamètre de l'ordre de 0,5 mm et une intensité de 1 µA. Une quatrième anode A_4 permet de faire varier l'énergie des électrons allant frapper le cristal entre 10 eV et 2500 eV.

L'intensité des taches de diffraction obtenues sur l'écran fluorescent est mesurée à l'aide d'un télescope photométrique, permettant de ne viser sélectivement qu'une seule tache

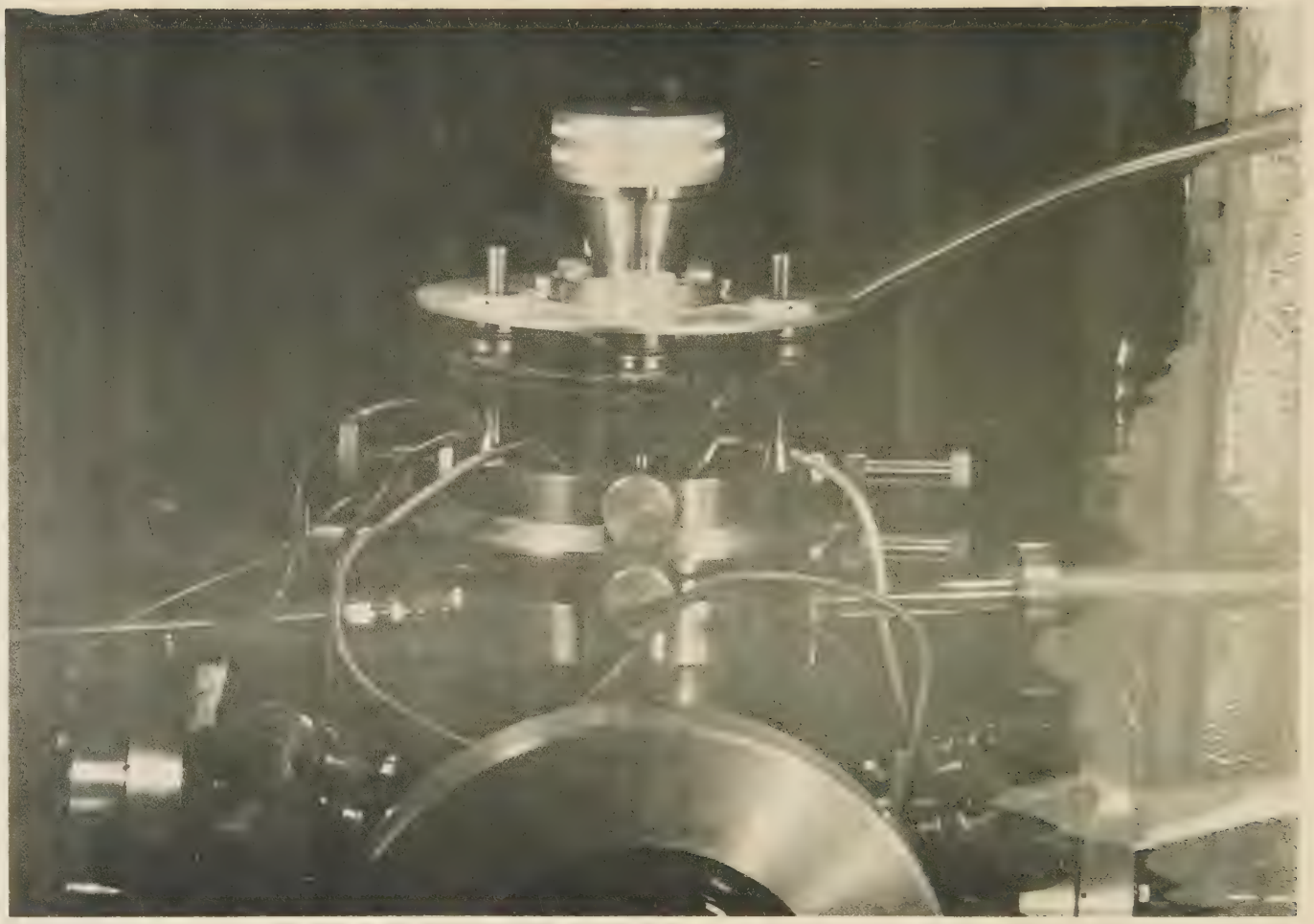


fig. III·4

On trouvera de nombreux exemples d'applications de la D.E.L., ainsi que quelques éléments de théorie, dans l'article de revue de *P.J. ESTRUP* et *E.G. MAC RAE* (32). pour résumer, l'information essentielle que l'on peut tirer de la D.E.L. est la détermination du réseau réciproque, donc du réseau direct, de la surface d'un cristal. Dans quelques cas simples (5, 33) la théorie cinématique permet de déterminer de plus la structure cristallographique exacte (position des atomes) de la surface. Cependant, dans de nombreux cas, les processus de multidiffraction ne permettent pas de relier simplement les intensités des taches observées à une structure atomique bien définie du réseau de surface. C'est le cas bien connu du Silicium 7x7 découvert par *LANDER* et *MORRISSON* (21).

Ainsi, on a pu mettre en évidence des structures superficielles de cristaux complètement différentes de celles de volume. Ces structures s'espliquent soit par une reconstruction de la surface du cristal provoquée par la coupure de liaisons entre atomes, soit par l'apparition d'un cristal 2D due à l'adsorption d'éléments étrangers (5-9).

L'étude du comportement thermique de l'intensité des taches de diffraction a permis, avec plus ou moins de succès, de déterminer l'amplitude quadratique moyenne de vibration des atomes de surface $\langle u^2 \rangle$, en utilisant la théorie cinématique (35). *A.U. MAC RAE* et *GERMER* (36, 37) ont été les premiers à mesurer, en 1962, les $\langle u^2 \rangle$ pour le cuivre, l'argent et le nickel. Ils trouvèrent que les $\langle u^2 \rangle$ ainsi déterminés étaient plus grands que ceux donnés par la diffraction électronique à haute énergie. Ceci montrait que les $\langle u^2 \rangle$ des atomes de surface d'un cristal étaient plus importants que les $\langle u^2 \rangle$ des atomes du volume. D'autres expériences (38-40), ainsi que des calculs basés sur la dynamique de réseau (41, 42) confirmèrent ce résultat. Les processus

de multidiffraction étant loin d'être négligeables dans la plupart des expériences de D.E.L., on s'est longtemps demandé quelle pouvait être la précision sur la détermination des $\langle u^2 \rangle$ de surface à partir de la théorie cinématique. *JEPSEN* et *al.* (43) ont estimé, sur un exemple simple, que cette précision se situait entre 10 et 15 %. De plus, bien que l'on sache que la profondeur de pénétration des électrons de basse énergie est faible, la mesure expérimentale des $\langle u^2 \rangle$ correspond à une valeur moyennée sur les quelques premières couches atomiques. Cette valeur se rapproche de $\langle u^2 \rangle$ de surface quand l'énergie des électrons incidents décroît. On admet, généralement, que les $\langle u^2 \rangle$ de surface sont obtenues quand cette énergie est de l'ordre de 50 eV (43). Nous verrons comment nous pouvons minimiser ces effets de multidiffraction lors de la détermination des $\langle u^2 \rangle$ d'une phase adsorbée.

L'étude du déplacement en énergie des pics de diffraction en fonction de la température permet de déterminer la dilatation thermique de surface α_s des cristaux (44, 45). Là encore, la présence de la surface donne des α_s qui sont plus importants que ceux de volume. Des calculs de dynamique du réseau ont confirmé ces résultats expérimentaux (46, 47). L'utilisation de la théorie cinématique, ici aussi, nécessite de prendre certaines précautions dont nous reparlerons dans le paragraphe IV-1.1. De toute façon, les résultats ne peuvent être qu'approchés.

III - 5 - SPECTROSCOPIE DES ELECTRONS AUGER (S.E.A.)

Nous n'expliquerons pas ici le mécanisme d éjection des électrons Auger par des électrons incidents. Il a été décrit de nombreuses fois (voir par exemple la référence 48). Rappelons simplement qu'il s'agit d'un processus à trois électrons caractéristique de la structure électronique d un atome. *L'énergie de*

l'électron Auger éjecté dépend donc de cet atome et le caractérise sans ambiguité.
Découvert en 1925 par *Pierre AUGER*, les électrons Auger furent utilisés en spectroscopie de surface par *J.J. LANDER* en 1953 (49). Ce dernier mesura des courbes N(E) donnant le nombre d'électrons Auger émis en fonction de leur énergie assez analogues à celles étudiées de nos jours.

Cependant, la S.E.A. ne pris un essor important dans l'étude des surfaces qu'après la mise au point de la méthode de différentiation par *HARRIS* (50). Cette méthode permet d'obtenir des courbes dérivées de N(E) soit $\frac{dN(E)}{dE}$.
Cela augmente considérablement la sensibilité de la S.E.A. dans l'analyse qualitative des surfaces. Cependant, la differentiation complique sérieusement l'analyse quantitative car l'amplitude des pics $\frac{d\,N(E)}{dE}$ depend considérablement de la forme des pics N(E).

Dans les cas où les pics N(E) restent homothétiques à eux mêmes quand la quantité de matière croît à la surface d'un échantillon, *WEBER* et *JOHNSON* (28) ont montré, à l'aide d'un calcul simple, que la hauteur pic à pic d'une transition Auger dans le spectre $\frac{dN(E)}{dE}$ était proportionnelle au nombre d'atomes excités. Ils l'ont confirmé expérimentalement dans le domaine de la monocouche pour du potassium déposé sur du germanium (111). Cela a été confirmé expérimentalement aussi par *PERDEREAU* (51) dans le cas du soufre adsorbé sur du nickel (111) et (100)

Ceci étant admis, il s'agit de trouver une méthode d'étalonnage. Aucune méthode universelle n'existe jusqu'à présent. Les paramètres intervenant dans les processus d'analyse

des électrons Auger sont trop nombreux pour qu'ils puissent être maintenus constant d'un expérimentateur à l'autre. En général, chacun pratique sa propre méthode d'étalonnage (28, 51 - 54). Dans notre cas cependant, les isothermes à marches nous donnent un moyen commode et relativement précis d'étalonnage (voir paragraphe IV-1).

Nous utilisons un spectromètre Auger à champ retardateur à 4 grilles. Les électrons incidents peuvent être délivrés soit par un canon à incidence normale qui est aussi celui utilisé en D.E.L., soit un canon à incidence rasante.

- Le canon à incidence normale fournit un faisceau électronique dont l'intensité est environ 1µA et le diamètre sur la cible environ 0,5 mm.

- Le canon à incidence rasante donne un faisceau dont l'intensité est environ 50µA et le diamètre sur la cible 2 mm environ. L'axe du canon fait un angle de 15° avec la surface de l échantillon

Au cours de nos manipulations nous avons essentiellement utilisé le canon à incidence rasante car la sensibilité de l'analyse est multipliée par un facteur de l'ordre de 100 par rapport à l'utilisation du canon à incidence normale.

En résumé, la spectroscopie Auger permet l'analyse qualitative et quantitative des atomes de surface. Dans le cas de l'adsorption, si l'on fait varier la température du substrat et la pression de l'adsorbat, elle donne accès aux grandeurs thermodynamiques comme nous le verrons. De plus, l'analyse se fait dans des conditions suffisamment rapides pour permettre d'étudier la cinétique d'adsorption.

CHAPITRE IV

PROPRIETES STRUCTURALES ET THERMODYNAMIQUES DES PHASES ADSORBEES

IV - 1 - RESULTATS EXPERIMENTAUX (54 bis)

IV - 1.1 - Caractérisation de la face (0001) du graphite

De nombreux auteurs (55-57) ont montré que *le graphite est très stable et que le plan (0001) réagit très peu avec la plupart des éléments*. La chimisorption ne se fait que sur les bords des plans de clivage. La physisorption d'impuretés peut se produire à basse température. Cependant, étant donné le vide excellent dans lequel nous travaillons ($p \simeq 1.10^{-10}$ torr), [illegible] dans le temps que dure une expérience. Cela est [illegible] confirmé par l'analyse Auger de la surface.

a) Préparation de la surface

Nous utilisons un graphite naturel de Ceylan. Les cristaux ont la forme de plaquettes d'un demi-centimètre carré de surface environ et de quelques dixièmes de millimètre d'épaisseur. Après avoir collé une plaquette sur le porte-échantillon, nous la clivons à l'air à l'aide d'un jet très fin d'azote gazeux sous pression. Ensuite, nous plaçons l'échantillon en U.V. où l'unique traitement consiste en un chauffage à une température comprise entre 500 et 800°C pendant 2 heures environ. Ce traitement est plus simple que celui préconisé par *AMELIO* et *SCHEIBNER* (56) ou *LANDER* et *MORRISSON* (5). Il a cependant donné d'excellents résultats comme l'ont montré les figures de D.E.L. avec ou sans adsorption, ainsi que l'analyse de la surface par S.E.A. D'autre part, l'excellente qualité des isothermes obtenues prouve la très grande homogénéité de la face (0001) du graphite.

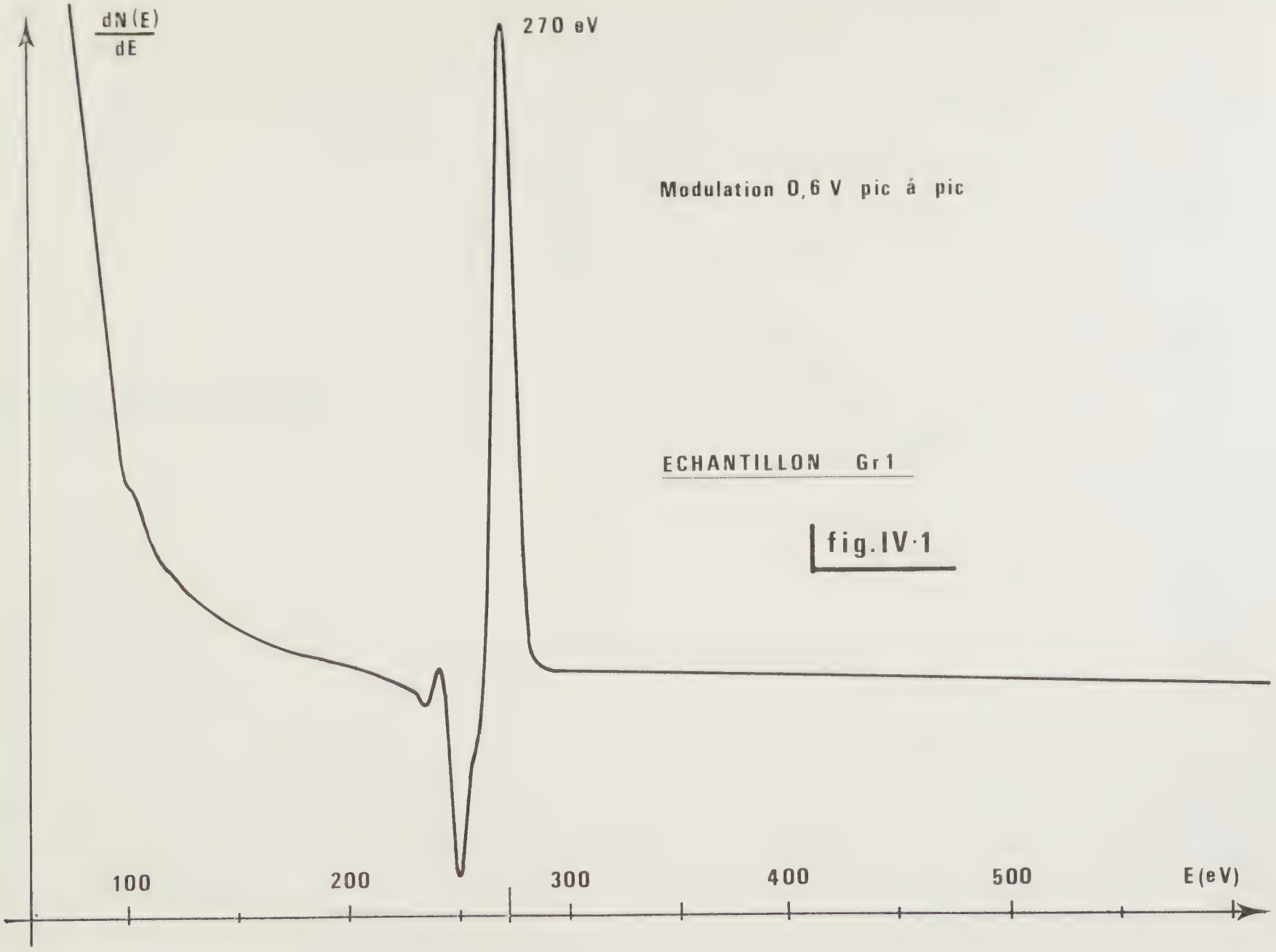
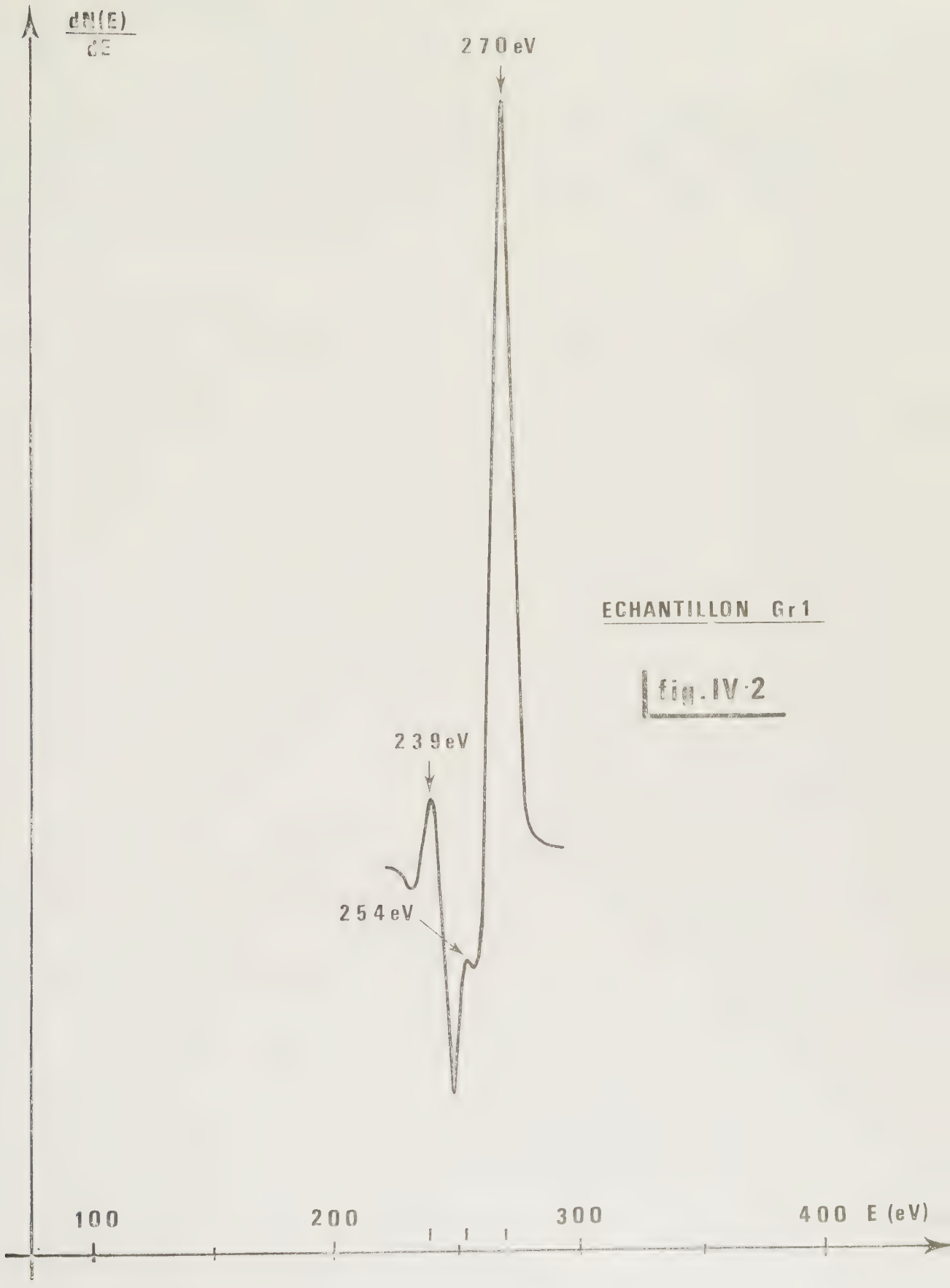

dN(E)
dE
270 eV
Modulation 0,6 V pic á pic
ECHANTILLON Gr1
100
200
300
400
500
E(eV)

fig.IV·1



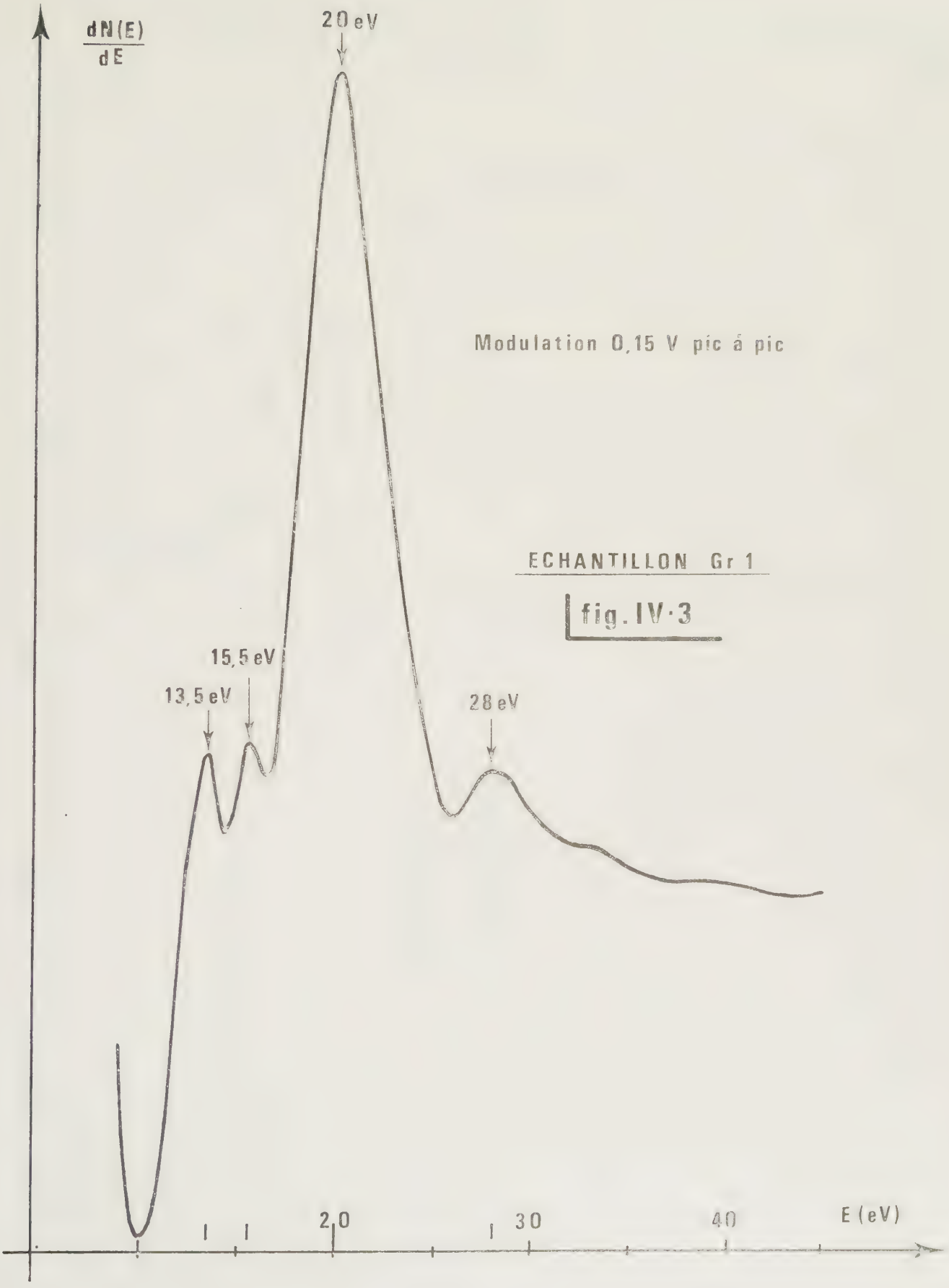
ECHANTILLON Gr1

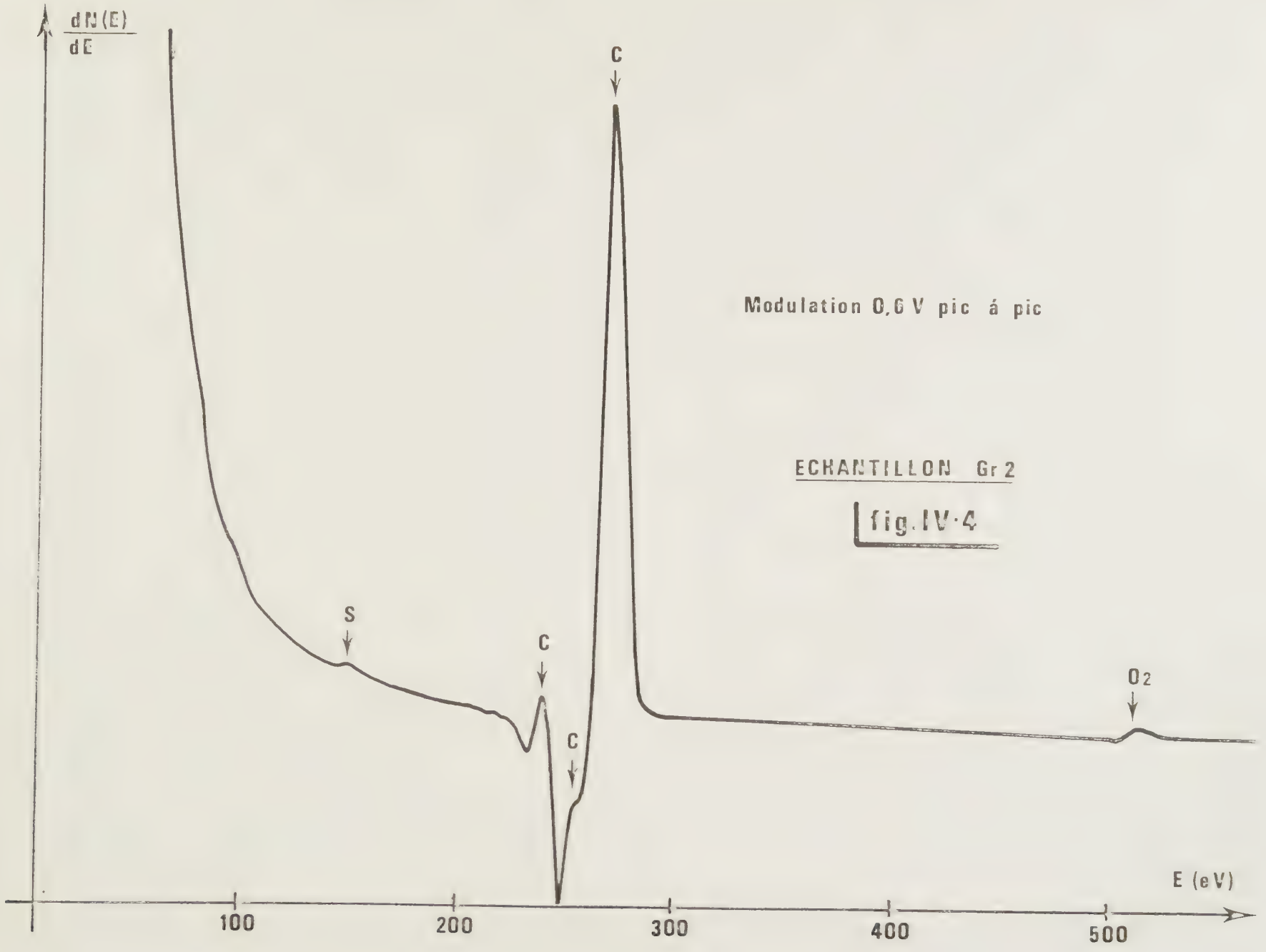
fig. IV-2

b) Analyse par S.E.A.

Au cours de toutes les analyses par S.E.A. de la surface de graphite sur différents échantillons, les paramètres tels que la tension de modulation, l'intensité et l'énergie du faisceau électronique, l'angle d'incidence, ont été maintenus constants, sauf spécification contraire.

La figure IV.1 montre une analyse entre 70 et 600 eV de la surface de graphite dans des conditions optimales de propreté. Nous appellerons ce graphite Gr.1. Le pic intense à 270 eV est caractéristique du carbone (56). Sa forme particulière que l'on voit avec davantage de détails sur la figure IV.2 est due à la structure graphite, comme l'ont déjà montré certains auteurs (58-60). On observe en réalité 3 pics ; le plus important à 270 eV et les deux autres à 254 eV et 239 eV. Aucun pic d'impureté n'est visible sur le spectre. Sur la figure IV.3 nous avons représenté le spectre Auger de la même surface de graphite propre entre 10 eV et 45 eV. Nous remarquons 4 pics d'énergies 13.5 eV, 15.5 eV, 20 eV et 28 eV. Cette structure des pics à basse énergie du graphite est la plus nette observée jusqu'à présent. *SCHEIBNER* et *THARP* (61) étudiant la courbe N(E) ont mis en évidence un large pic centré à 20 eV et un autre, plus étroit, à 12.5 eV. *COAD* et *RIVIERE* (59) ont également mis en évidence un doublet à 13 et 18 eV qu'ils attribuent à la structure graphite. Cependant, soit le manque de résolution, soit la qualité du graphite utilisé, n'ont pas permis à ces auteurs de mettre en évidence les 4 pics cités plus haut. Nous avons pu montrer que la forme et l'amplitude de ces pics à basse énergie dépend fortement de l'état cristallographique, ainsi que de la propreté de la surface de graphite. Nous disposons ainsi d'un moyen commode pour vérifier, au cours d'expériences successives, si la surface n'a pas été modifiée. Cette modification éventuelle de la surface se traduit d'ailleurs,


dN(E)
dE
20 eV
Modulation 0,15 V pic á pic
ECHANTILLON Gr 1
fig. IV·3
15,5 eV
13,5 eV
28 eV
20
30
40
E (eV)


dN(E)
dE
C
Modulation 0,6 V pic á pic
ECHANTILLON Gr 2
fig.IV·4
S
C
C
O2
E (eV)
100
200
300
400
500

comme nous le verrons, par un changement très net dans l'allure des isothermes.

Nous avons représenté sur la figure IV.4 une analyse caractéristique d'une surface légèrement contaminée. Nous appellerons cet échantillon Gr. 2. Les impuretés sont essentiellement le soufre et l'oxygène. Ce spectre a été obtenu avec un échantillon clivé à l'air, puis placé en U.V., mais non chauffé. Pour cet échantillon, la série de pics à basse énergie est tracée sur la figure IV. 5. On remarque que leur forme est différente, ainsi que leur amplitude.

Enfin, sur la figure IV. 6 est représenté un spectre Auger montrant une surface contaminée par de l'oxygène et du soufre. Nous appellerons l'échantillon correspondant Gr. 3. Les pics à basse énergie sont, en fait, réduits à un seul pic à 20 eV. Il est représenté sur la figure IV.7.

Nous avons remarqué que, sans traitement thermique, 50 % des échantillons étudiés étaient du type Gr. 2. Un chauffage entre 500 et 800° de ces échantillons élimine une faible partie du soufre et de l'oxygène. Sur des échantillons du type Gr. 3, le chauffage ne permet pas d'éliminer les impuretés. Enfin, dans 25 % des cas, les échantillons clivés à l'air, puis placés en U.V., présentent une surface ne contenant aucune trace détectable d'impuretés. La série des pics à basse énergie est cependant de moins bonne qualité que celle du graphite Gr. 1. Elle est améliorée après chauffage. Ces différents résultats confirment la faible réactivité des plans (0001) du graphite. Nous montrerons, au cours des paragraphes suivants, qu'il existe un lien entre l'état de propreté de la surface des échantillons, la qualité des figures de D.E.L. et la forme des isothermes d'adsorption.

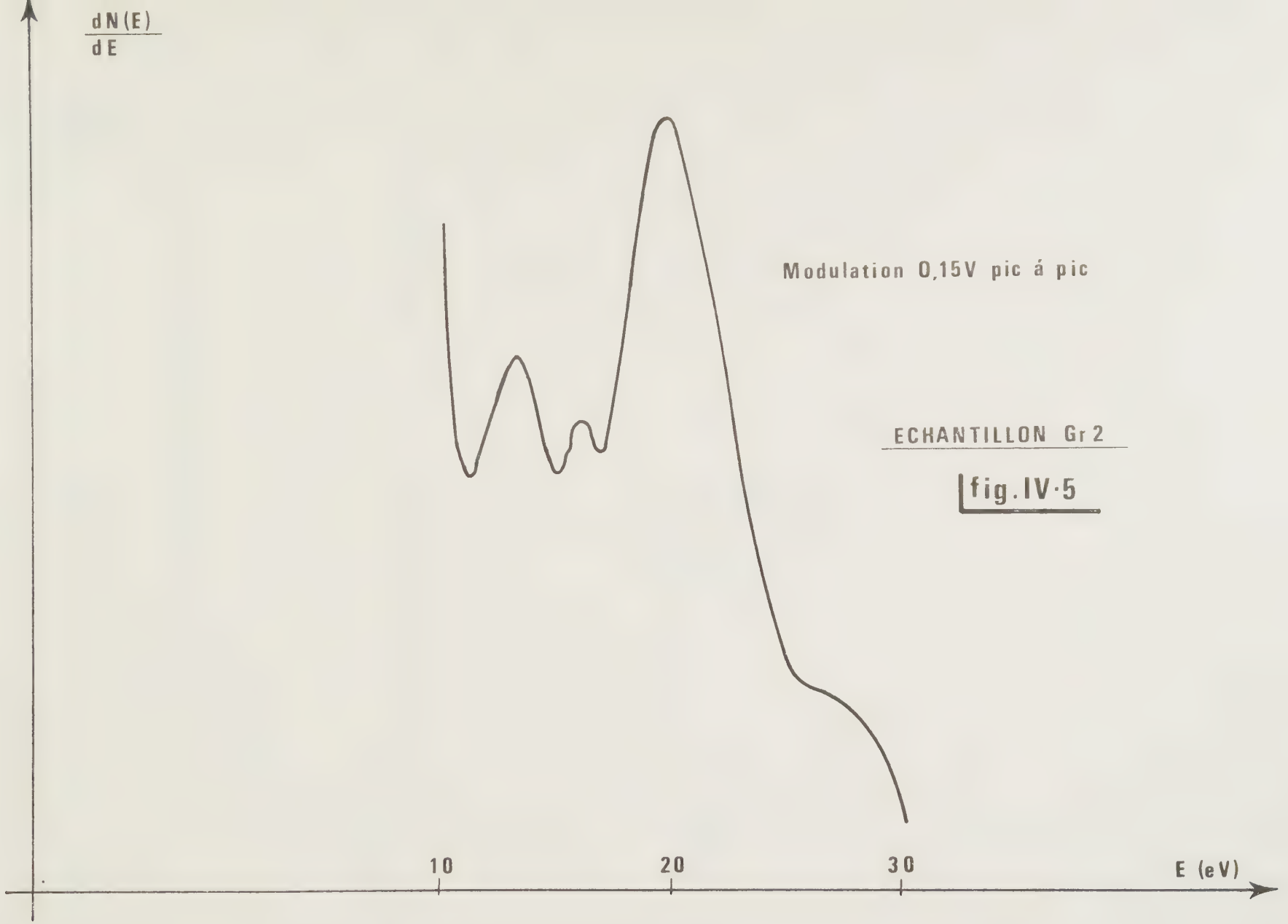
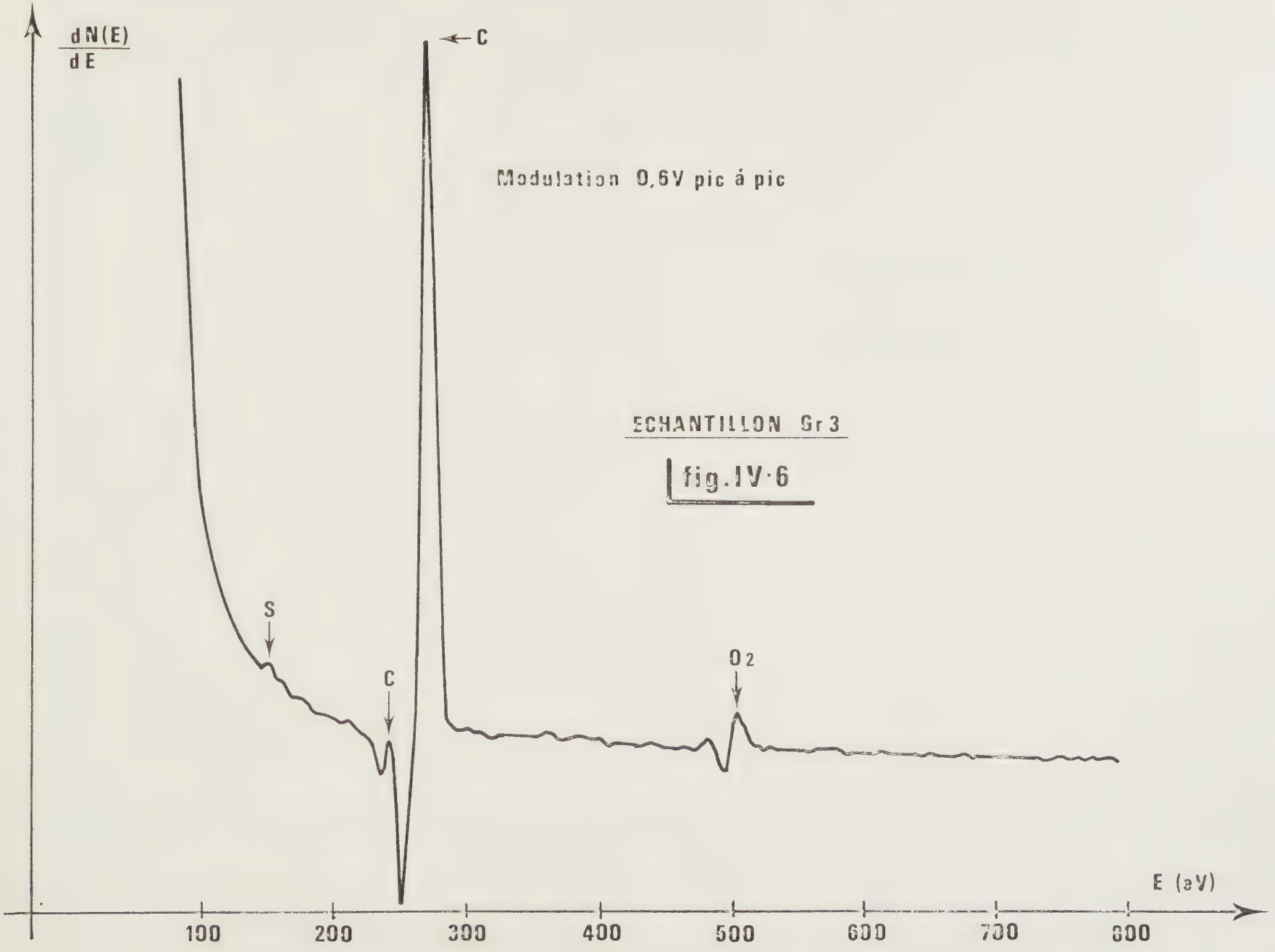
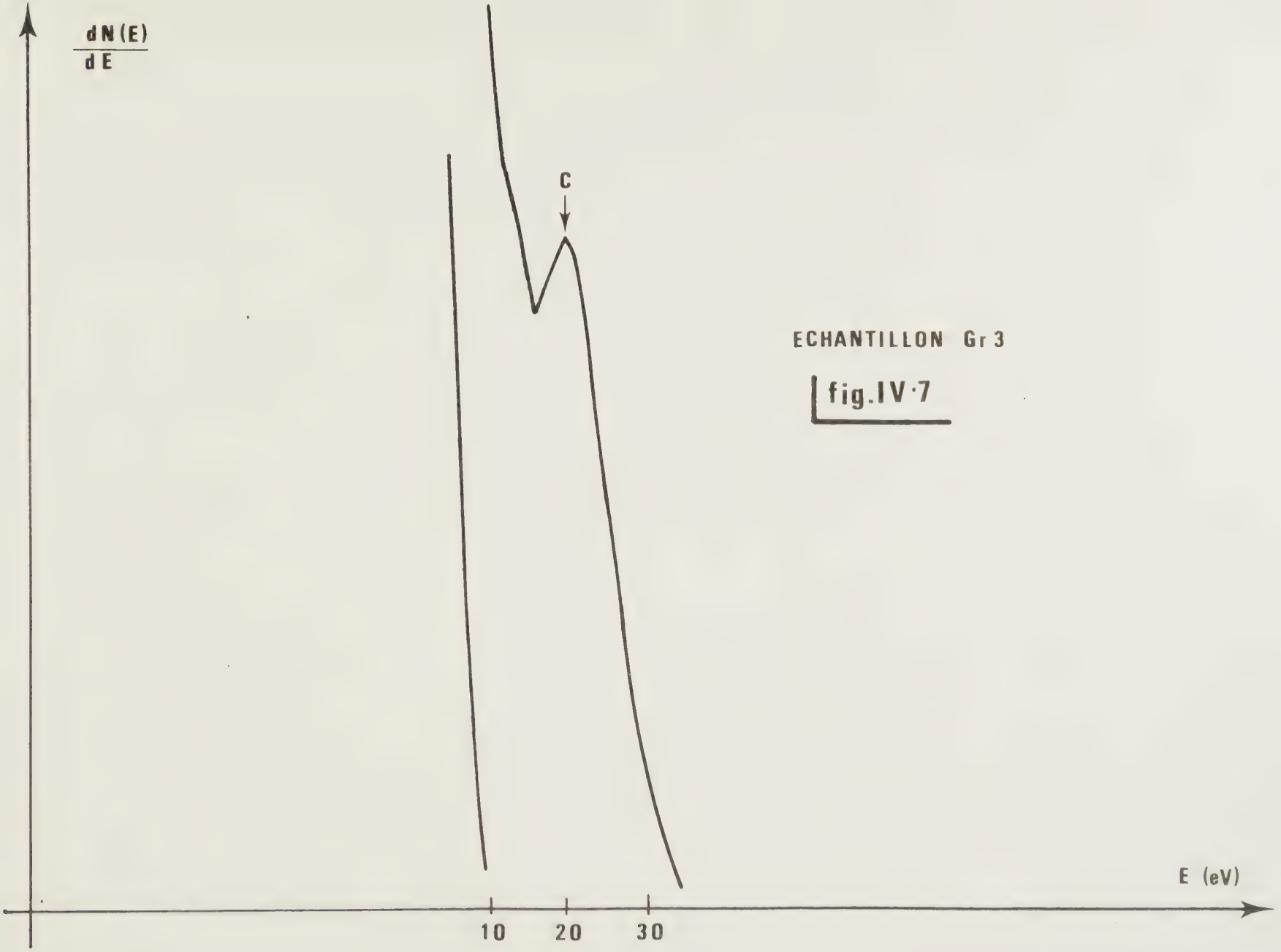


fig.IV·5


dN(E)
dE
C
Modulation 0,6V pic á pic
ECHANTILLON Gr 3
fig.IV·6
S
C
O2
E (eV)
100
200
300
400
500
600
700
800



ECHANTILLON Gr 3

fig.IV·7

Un cristal de graphite du type Gr. 1 donne une figure de diffraction dont les taches sont ponctuelles sur un fond continu peu important. On ne note aucune surstructure : le réseau réciproque de la surface est le même que celui du volume(55). Lorsqu'on balaie la surface avec le faisceau électronique incident, il n'y a pratiquement pas de modification de la figure de diffraction. Ceci montre la grande uniformité de la surface (ordre à grande distance). En effet, l'existence de plages d'orientations différentes ou de macles produirait des taches supplementaires. C'est ce que l'on observe, en général, en déplaçant le faisceau incident sur un cristal de graphite du type Gr. 2(ordre à courte distance). Avec un tel cristal, les taches de diffraction sont plus grosses sur un fond continu plus important dans le meilleur des cas. Parfois, on observe des taches supplémentaires dont la position ne varie pas en fonction de l'énergie des électrons. Il existe des cas aussi où les taches non spéculaires se dédoublent. Lorsqu'on observe un cristal de graphite, les défauts essentiels sont des stries macroscopiques faisant entre elles un angle de 60° et délimitant des domaines trapézoïdaux ou triangulaires. Ces stries correspondent à des bandes étroites formées par des cristaux maclés. Elles sont en nombre plus ou moins important selon la qualité du cristal considéré. Les plans de macle produisent un facetage du cristal responsable des taches supplémentaires sur la figure de diffraction (62).

Dans le cas d'un cristal de type Gr. 3, aucune figure de diffraction n'est visible. Ceci traduit un désordre très important en surface.

Les courbes $I_{00} = f(V)$, donnant la variation de l'intensité de la tache spéculaire I_{00} en fonction de la tension d'accélération des électrons V, ont été tracées auparavant par un autre chercheur de notre laboratoire (63). Ensuite, *ALBINET* et *al.* (64) ont étudié la variation des maxima d'intensité en fonction de la température. Ils ont pu, ainsi, déterminer le facteur de Debye-Waller et en déduire certaines propriétés vibrationnelles de la surface de graphite (64, 65). Les résultats essentiels qui ressortent de cette étude sont les suivants :

1) l'amplitude quadratique moyenne des vibrations $\langle u^2 \rangle_{\perp}$ des atomes de surface du graphite dans la direction perpendiculaire à la face (0001) est plus importante que celle des atomes du volume.

2) le rapport $\dfrac{\langle u^2 \rangle_{\perp}\ \text{surface}}{\langle u^2 \rangle_{\perp}\ \text{volume}} = 1,2$

trouvé par ces auteurs, est cependant plus faible que chez les cristaux cubiques (métaux) où il peut atteindre la valeur 2 (36, 37, 40).

3) en ce qui concerne les vibrations des atomes parallèlement au plan (0001), le rapport $\dfrac{\langle u^2 \rangle_{//}\ \text{surface}}{\langle u^2 \rangle_{//}\ \text{volume}} = 1$.

Les résultats *2)* et *3)* s'expliquent très bien qualitativement si l'on se souvient que les constantes de forces de rappel entre feuillets sont nettement plus faibles que celles entre atomes d'un même feuillet.

Afin de compléter l'étude de l'influence de la surface sur les propriétés dynamiques du cristal de graphite, nous avons mesuré par D.E.L. le coefficient de dilatation thermique de surface α_s. La méthode est basée sur la mesure du déplacement en énergie des maxima d'intensité de la courbe $I_{00} = f(V)$, en

fonction de la température. En effet, lorsque le faisceau incident est perpendiculaire à la face (0001), la loi de Bragg s'écrit simplement

$$2d = K\lambda$$

où d est la distance entre les feuillets de graphite, λ la longueur d'onde associée aux électrons incidents et K un nombre entier. Si d varie en fonction de la température, cela doit se traduire par un déplacement de la longueur d'onde correspondant au pic de Bragg. Or, dans le cas des électrons, la longueur d'onde λ est reliée à leur énergie E par la relation

$$\lambda(\text{Å}) = \left(\frac{150,4}{E(eV)}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Donc, toute variation de la distance d entre feuillets du graphite doit se traduire par une variation de l'énergie E des pics de Bragg. Le développement théorique est donné dans l'appendice A. Bien que la méthode soit simple en principe, on se heurte immédiatement aux difficultés signalées paragraphe III, concernant l'utilisation et les possibilités de la D.E.L. Avant toute mesure visant à déterminer α_s, il faut s'assurer que les deux conditions suivantes soient remplies :

1) le pic utilisé doit être un pic de Bragg

2) le faisceau diffracté étudié doit provenir des deux premiers feuillets de surface du graphite.

Nous donnons, dans l'appendice A, la methode utilisée pour s'assurer que la condition *1)* est bien remplie. Pour savoir si la condition *2)* est satisfaite, nous utilisons le critère de symétrie de la figure de diffraction défini par *ALBINET et Al* (64) concernant la profondeur de pénétration des électrons en fonction de leur énergie. Ces auteurs ont trouvé que lorsque l'énergie est

inférieure à 70 eV, la symétrie hexagonale de la figure de diffraction signifie que seule la première couche atomique intervient dans le processus de diffraction. Entre 70 et 200 eV la symétrie est trigonale, ce qui correspond à la diffraction par deux couches atomiques du graphite. Enfin, au-delà de 200 eV, la symétrie redevient hexagonale et correspond à la diffraction par un nombre de couches supérieur ou égal à trois. Dans la courbe $I_{00} = f(V)$, trois pics ont un comportement cinématique. Ce sont les pics à 153, 202 et 254 eV (voir appendice A). Selon le critère ci-dessus, on peut admettre que le pic à 153 eV concerne essentiellement les deux premières couches et convient donc très bien pour la mesure de α_s. Les deux autres à 202 et 254 eV concernent au moins trois couches. Ils doivent donc donner une valeur de α se rapprochant davantage du coefficient de dilatation thermique de volume α_v.

Nous donnons dans le tableau IV.1 les résultats expérimentaux. La mesure de la variation de l'énergie de chacun des trois pics a été effectuée entre la température ambiante (290 °K) et la température de 80 °K. Les valeurs données sont des moyennes sur une dizaine de mesures.

TABLEAU IV.1

Coefficient de dilatation thermique du graphite

ΔV			
α			
α_v			

V est l'énergie des électrons incidents
$\langle \Delta V \rangle$ est la valeur moyenne de la variation de la tension des pics entre 80°K et 290 K
α est le coefficient de dilatation thermique
$\delta\alpha$ est l'erreur absolue commise sur α . Elle est déduite de la dispersion des résultats.

D'après le tableau, nous pouvons poser que

$$\alpha_s = 4,8 \pm 0,3 \cdot 10^{-5} \ K^{-1}$$

Cette valeur n'est pas significativement différente de la valeur moyenne entre 80°K et 290°K obtenue pour le volume par *BAILEY* et *YATES* (66) qui est

$$\alpha_v = 2,3 \cdot 10^{-5} K^{-1}$$

Cela était prévisible d'après les résultats obtenus pour les $\langle u^2 \rangle_\perp$. Nous avons vu que $\frac{\langle u^2 \rangle_\perp \text{ surface}}{\langle u^2 \rangle_\perp \text{ volume}} = 1,2$. Cela signifie que la surface perturbe peu les propriétés dynamiques du cristal de graphite contrairement à ce qui se passe dans le cas des métaux.

IV - 1.2 - Spectre Auger du xénon et étalonnage de la quantité adsorbée

a) Spectre Auger du xénon

Le xénon utilisé est de pureté N 35. Une analyse des gaz, lorsque la pression de xénon dans l'enceinte est 2.10^{-6} torr, est donnée dans le tableau IV-2.

TABLEAU IV-2

Gaz résiduel	H_2	*He*	O_2	H_2O	*Autres*
Pression (torr)	$1,6.10^{-9}$	$1,3.10^{-9}$	$1,5.10^{-10}$	$1,5.10^{-10}$	$<1.10^{-10}$

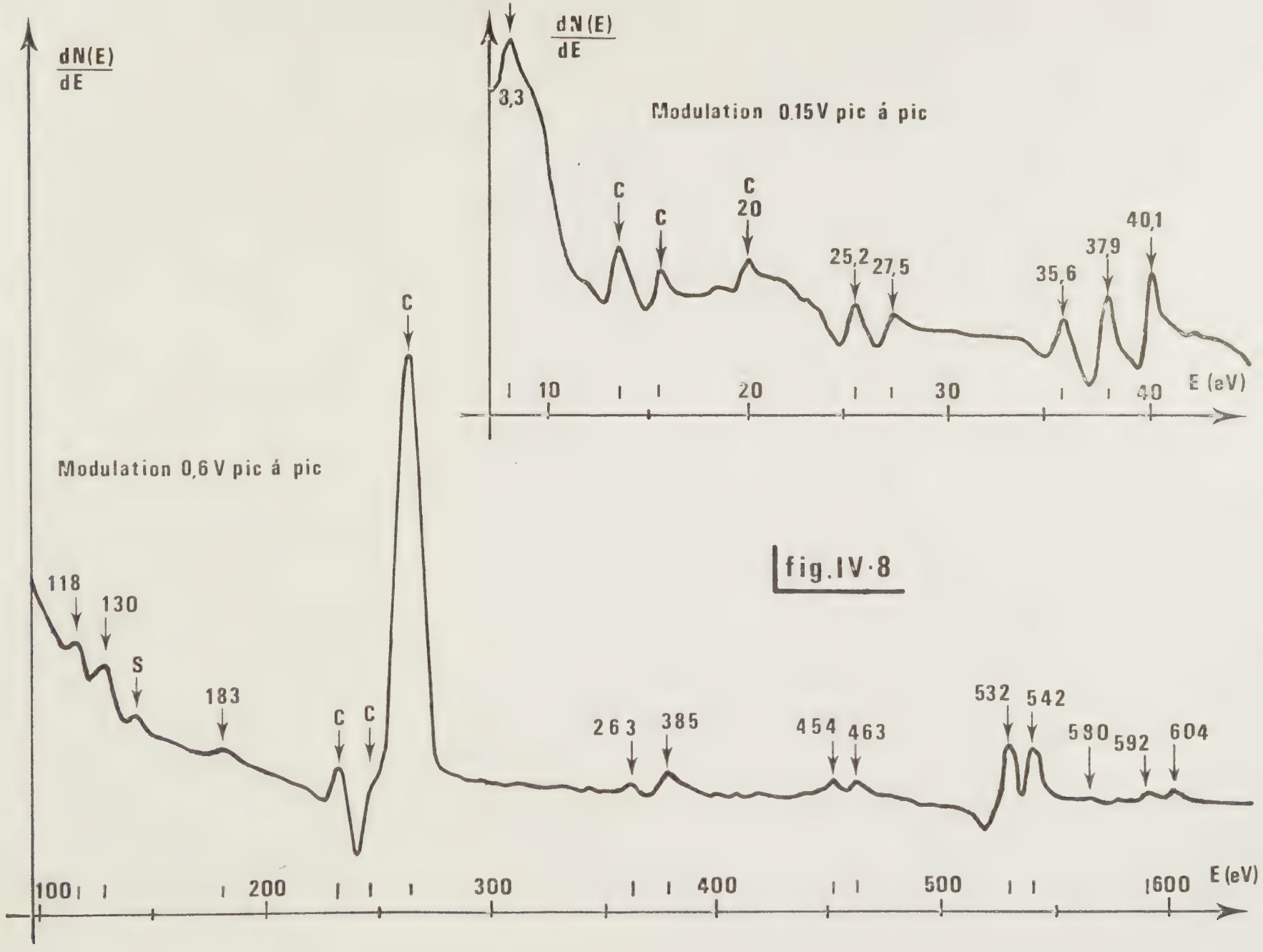

dN(E)
dE
Modulation 0,6 V pic á pic
118
130
S
183
C
C
C
263
385
454
463
532
542
580
592
604
100
200
300
400
500
600
E (eV)
dN(E)
dE
3,3
Modulation 0,15V pic á pic
C
C
C
20
25,2
27,5
35,6
37,9
40,1
10
20
30
40
E (eV)

fig.IV·8

Nous avons représenté sur la figure IV-8 le spectre Auger d'une monocouche de xénon. Nous y trouvons des pics à 8.3, 23.4, 27.5, 36, 38, 40, 118, 130, 363, 385, 463, 530, 541, 580, 592, 604 et 640 eV. On retrouve les pics déjà signalés par ailleurs soit sur du xénon cristallin (67), soit sur du xénon gazeux (68). Mais ici, leur nombre est moins important, certainement à cause de la très faible quantité (une monocouche) de xénon analysée. En particulier, les résultats obtenus par *WERME*, *BERGMARK* et *SIEGBAHN* (68) sont très complets. Les transitions électroniques donnant naissance à ces différents pics ont été indexées par ces différents auteurs.

Comme nous l'avons signalé paragraphe (III-5), on sait, depuis les travaux de *WEBER* et *JOHNSON* (28) que la hauteur pic à pic I de la dérivée de l'intensité $\frac{dN(E)}{dE}$ d'une transition Auger est proportionnelle à la quantité adsorbée si le degré de recouvrement θ est inférieur à l'unité et si la forme du pic dans la courbe (N(E) reste homotétique à elle-même lorsque θ varie. La démonstration est faite dans l'appendice B.

Parmi les pics Auger du xénon cités précédemment, la série à 36, 38 et 40 eV est la plus intense. Les deux premiers pics voient leur forme modifiée lorsque la quantité de xénon condensé croît. On peut s'en assurer en mesurant le déplacement des extrema de la courbe $\frac{dN(E)}{dE}$ avec θ. En effet, si la forme du pic dans la courbe N(E) restait homotétique à elle-même quand θ varie, les extrema de $\frac{dN(E)}{dE}$ qui sont les points d'inflexion de la courbe intégrale, devraient avoir une position fixe en énergie (voir appendice B). Nous avons noté dans le tableau IV-3 l'énergie des pics à 38 et 40 eV en fonction du degré de recouvrement θ.

TABLEAU IV-3

Energies [illegible] $\frac{dN(E)}{dE}$ du xénon en fonction de θ

θ	[illegible]	3.10^{-2}	4.10^{-2}	6.10^{-2}	8.10^{-2}	1
E_1(eV)	[illegible]	38,4	38,3	38	38	38
E_2(eV)	[illegible]	40,4	40,4	40,4	40,4	40,4

Nous pouvons déduire du tableau IV-3 que le pic à 38 eV change de forme lorsque la quantité de xénon condensée croît. Ce changement de forme est certainement causé par l'existence de termes additionnels dûs à la diffusion inélastique des électrons Auger du pic voisin de plus haute énergie (40 eV), comme l'a déjà fait remarquer *SEAH* (52). Par contre, ce dernier pic reste homotétique à lui-même quel que soit le degré de recouvrment compris entre 0 et 1. Nous choisissons donc cette transition pour mesurer la quantité adsorbée lorsque $0 < \theta \leqslant 1$.

Nous avons mesuré également la formation de la deuxième couche de xénon ($\theta = 2$). Mais le pic à 40 eV change de forme au voisinage de la deuxième couche et son amplitude diminue. Ceci a aussi été observé par *IGNATIEV* et *RHODIN* (27) dans le cas du xénon adsorbé sur de l'iridium (100). Par contre, le pic à 530 eV ne change pas de forme jusqu'à $\theta = 2$ et son amplitude est proportionnelle au degré de recouvrement. C'est cette transition que nous choisissons pour mesurer la quantité adsorbée lorsque $1 < \theta \leqslant 2$.

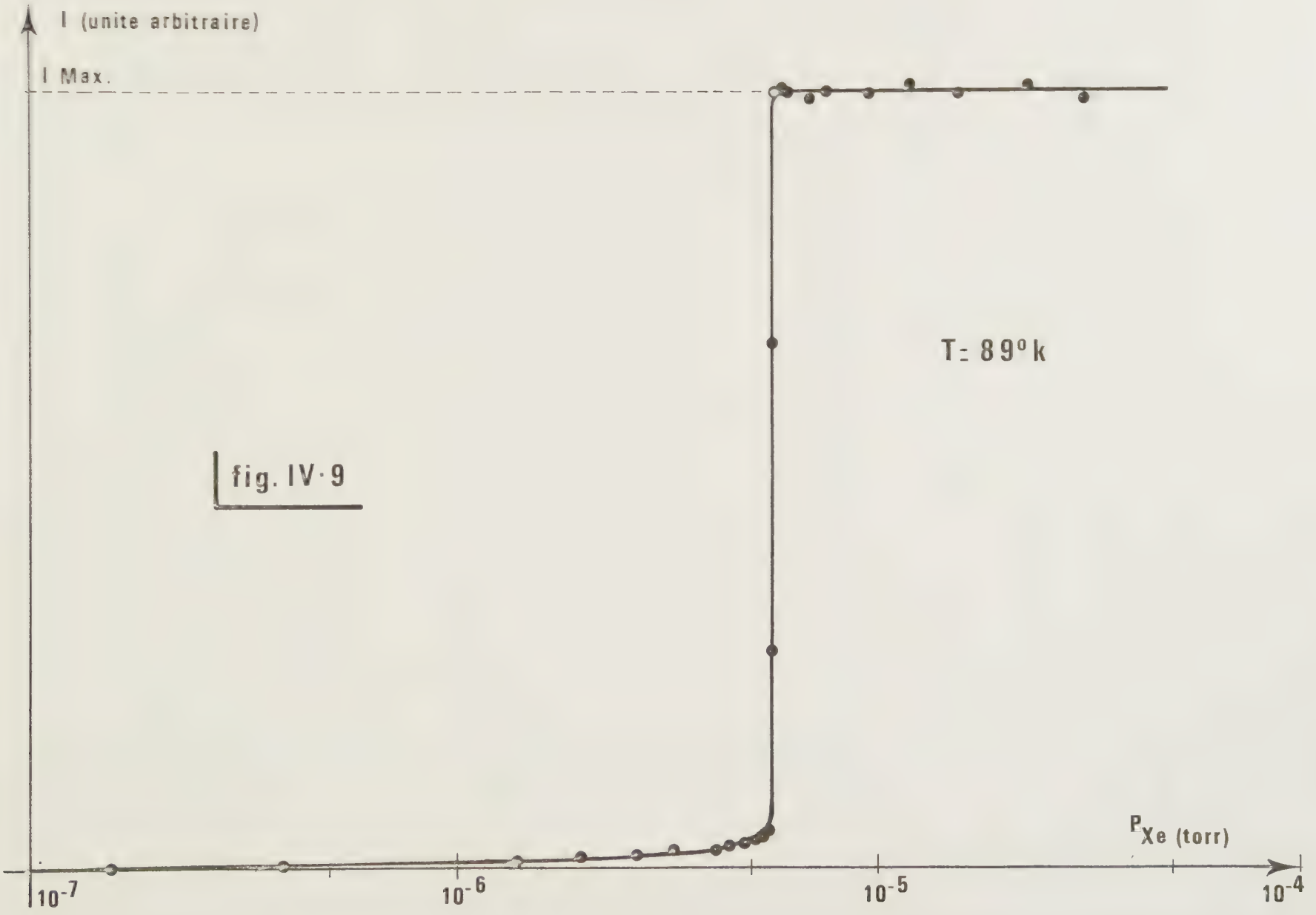


fig. IV·9

b) Etalonnage de la quantité de xénon adsorbée

Les isothermes à marches offrent un moyen commode d'étalonnage de la quantité adsorbée. En effet, il existe à température constante, un large domaine de pression pour lequel le degré de recouvrement est égal à une monocouche atomique. Nous avons tracé sur la figure IV.9 une isotherme à 89°K, obtenue par S.E.A.. En ordonnée, nous avons représenté la hauteur pic à pic I de l'intensité $\frac{dN(E)}{dE}$ de la transition à 40 eV et en abcisse la pression de xénon P_{Xe} dans l'enceinte.

On remarque qu'initialement I (proportionnel à la quantité adsorbée) croît lentement avec la pression, puis augmente brutalement pour une certaine pression $P^{(1)}$ correspondant à la formation de la première couche, puis reste pratiquement constante dans un très large domaine de pression. Nous avons admis (et ceci est confirmé par la figure de diffraction) que le palier de l'isotherme correspond à un degré de recouvrement $\theta = 1$. Cela revient à dire que l'on a une monocouche compacte de xénon en épitaxie sur la surface du graphite. Si on appelle I_{max} la valeur maximum de I correspondant à $\theta = 1$, le rapport $\frac{I}{I_{max}}$ est une mesure directe de θ. Cet étalonnage permet de mesurer le degré de recouvrement avec une erreur relative de 1 %.

IV - 1.3 - Isothermes d'adsorption des première et deuxième couches.

a) Isothermes de la première couche.

Les isothermes d'adsorption du xénon sur le graphite (0001) mesurées entre 85 et 102°K par S.E.A., sont tracées sur les figures IV.10 et IV.11. Les marches, caractéristiques de la transition "gaz 2D" $\rightleftarrows$ solide 2D, sont les plus abruptes obtenues jusqu'à présent.

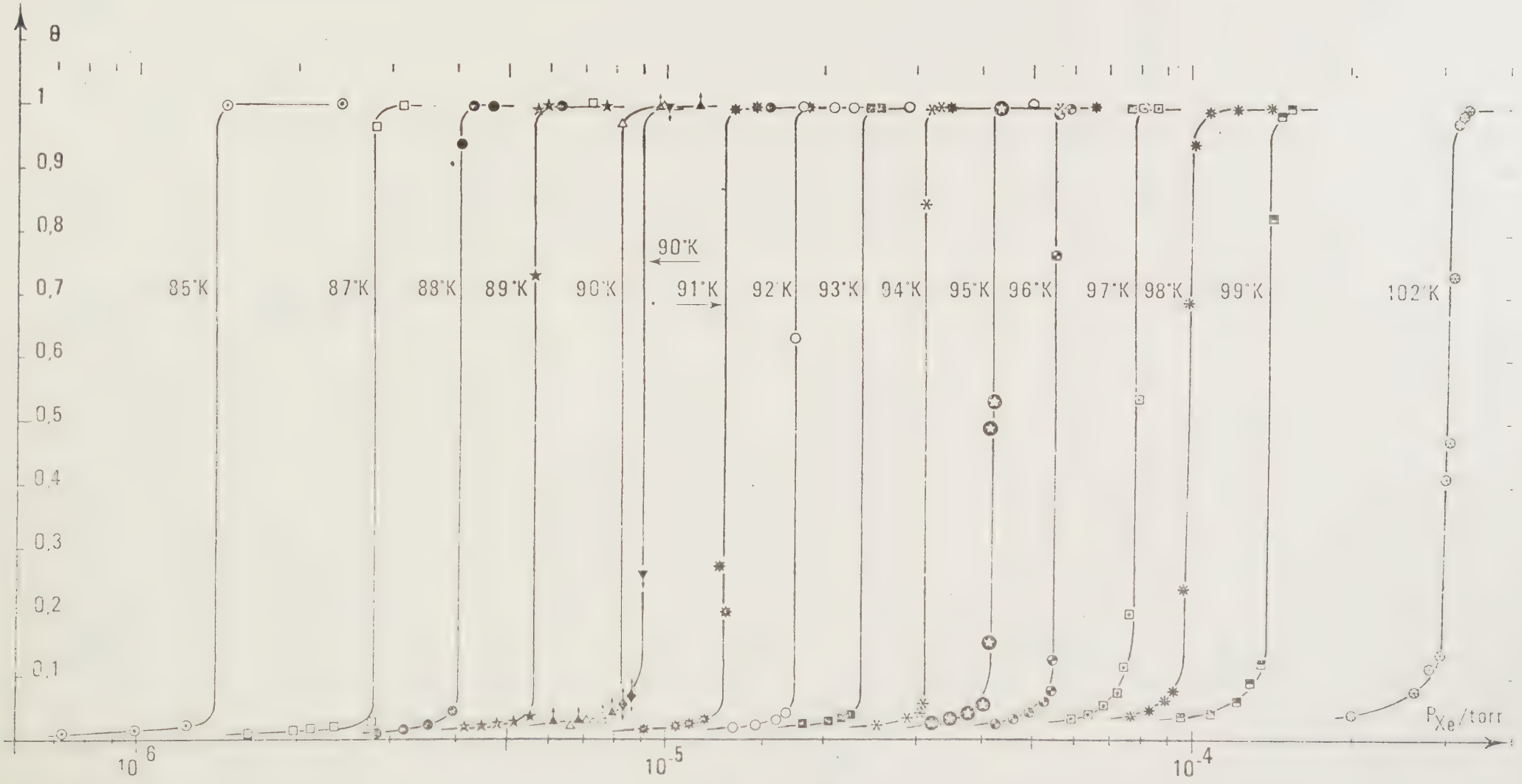

θ
1
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
85°K
87°K
88°K
89°K
90°K
90°K
91°K
92°K
93°K
94°K
95°K
96°K
97°K
98°K
99°K
102°K
10^{-6}
10^{-5}
10^{-4}
P_{Xe}/torr

fig. IV-10

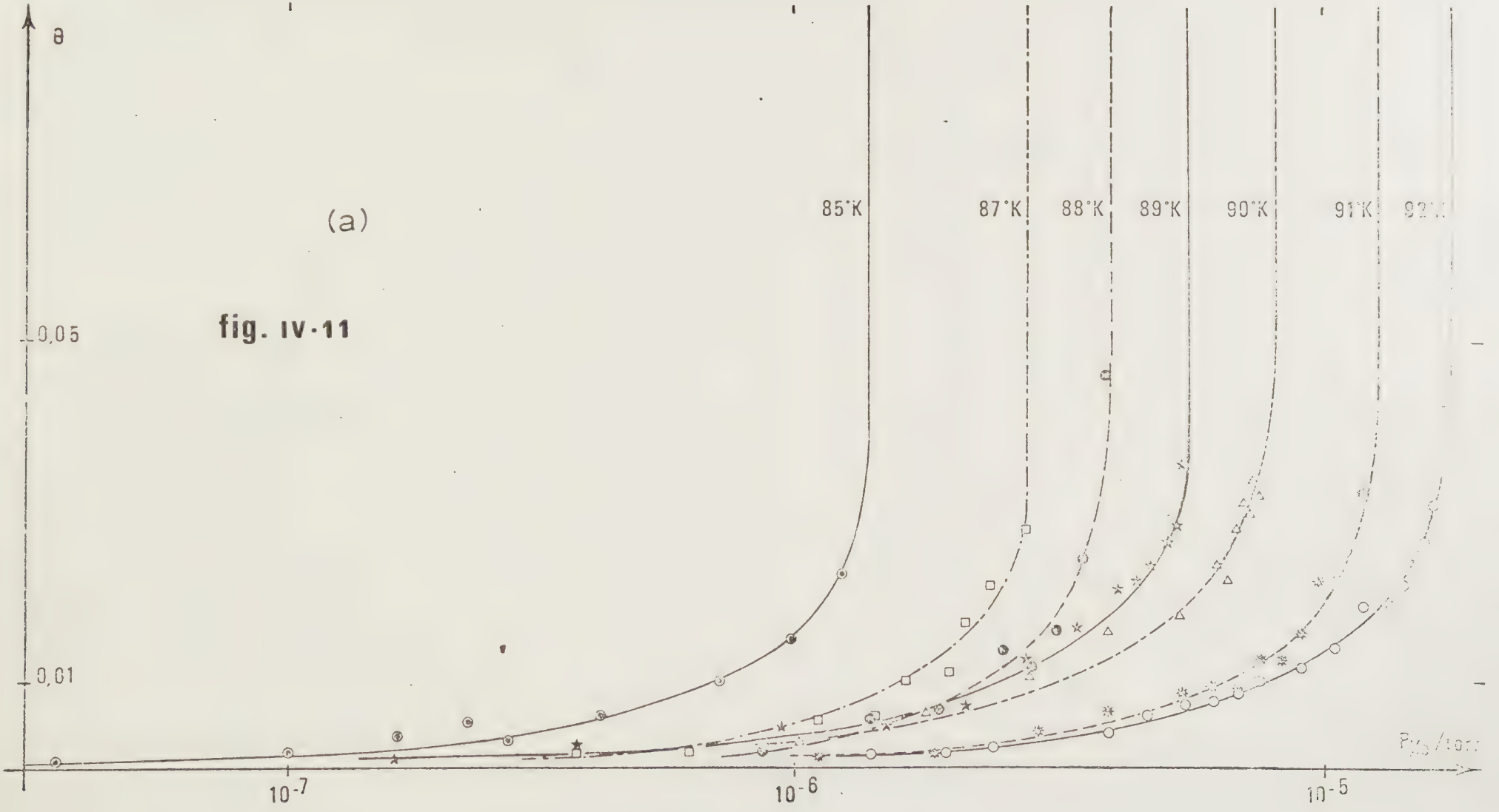
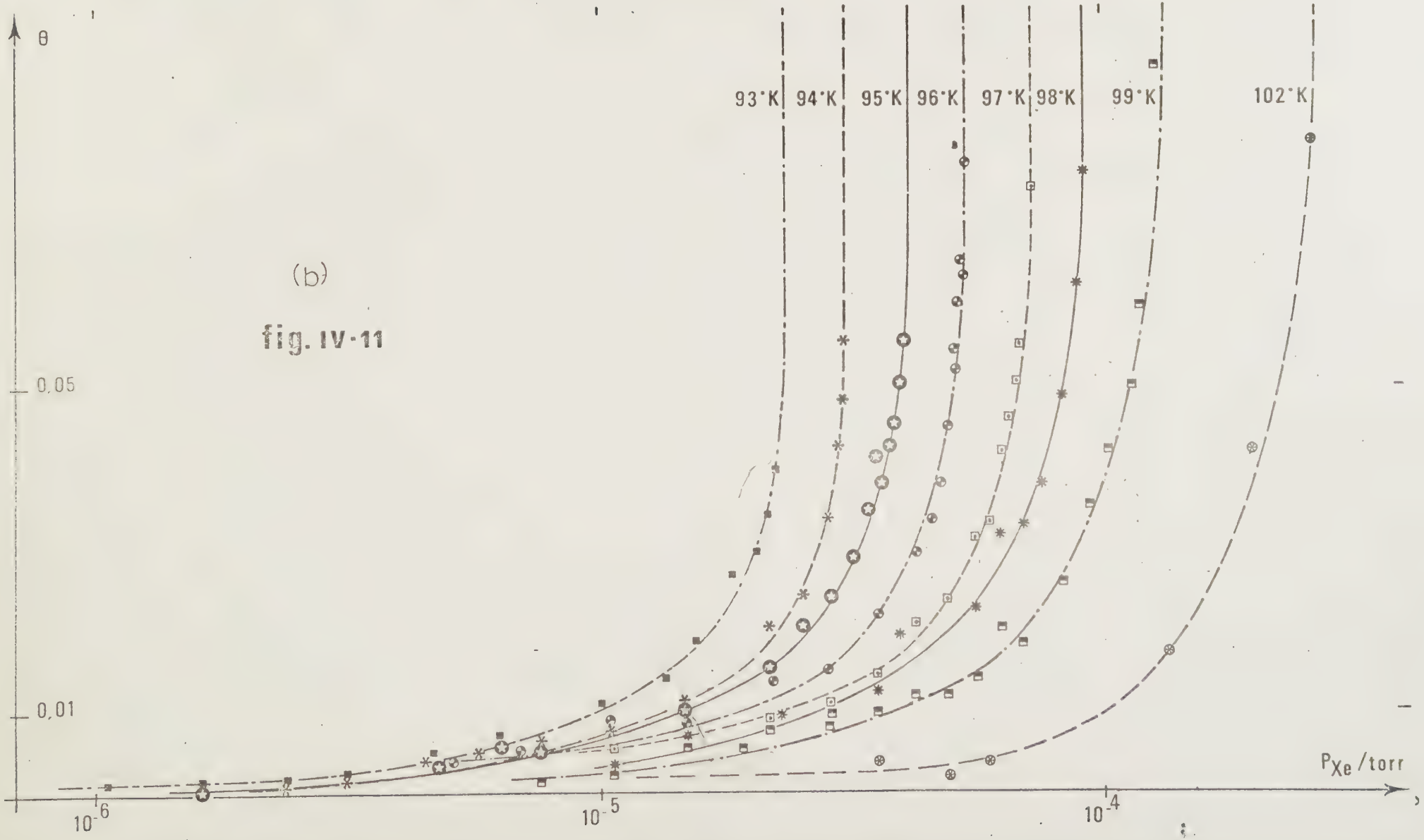


fig. IV·11



(b)

fig. IV-11

Pour la plus basse température 85°K, la couche solide de xénon commence à se former lorsque le degré de recouvrement atteint quelques centièmes de monocouche. De plus, le palier est pratiquement horizontal alors que *THOMY* et *DUVAL* (15) ont trouvé un palier légèrement incliné indiquant que la quantité adsorbée continue à croître au-delà de la partie verticale de la marche. Ce type d'isotherme a été obtenu avec un cristal de graphite de très bonne qualité de type Gr. 1. *L'adsorption est parfaitement réversible*, comme le montre l'isotherme à 90°K de la figure IV.10 tracée à pression croissante, puis décroissante. Les mesures sont reproductibles avec une précision de l'ordre de 10 %. Cela se voit sur la figure IV.10 où l'on a tracé les courbes obtenues à plusieurs jours d'intervalle pour la même température. Le faible écart entre les deux courbes s'explique par une différence de température de l'échantillon de l'ordre de 0,1°, ce qui est comparable à la précision de notre régulation de température. Nous remarquons que la méthode est très sensible puisqu'elle permet de mesurer $\frac{1}{500}$ de monocouche, soit environ 10^{12} atomes cm^{-2} (une monocouche = 6,34 atomes.cm^{-2} , comme nous le verrons plus loin). Puisque le faisceau incident possède une section de l'ordre du mm^2, la quantité minimum mesurable est 10^{10} atomes. Cela correspond à une hauteur pic à pic I de l'ordre de 2 ou 3 mm. Il est possible de déceler des quantité de xénon plus faible (I < 2 mm) de l'ordre du $\frac{1}{1000}$ de monocouche. Mais, dans ce cas, la précision est insuffisante pour mesurer la quantité adsorbée.

Les isothermes d'adsorption de la première couche de xénon entre 75 et 85°K sont tracées sur la figure IV.12. Elles sont légèrement moins abruptes que les précédentes. Ces isothermes ont été mesurées sur un cristal différent de celui utilisé pour la série d'isothermes précédente. Le spectre Auger caractéristique de la surface de ce cristal est représenté

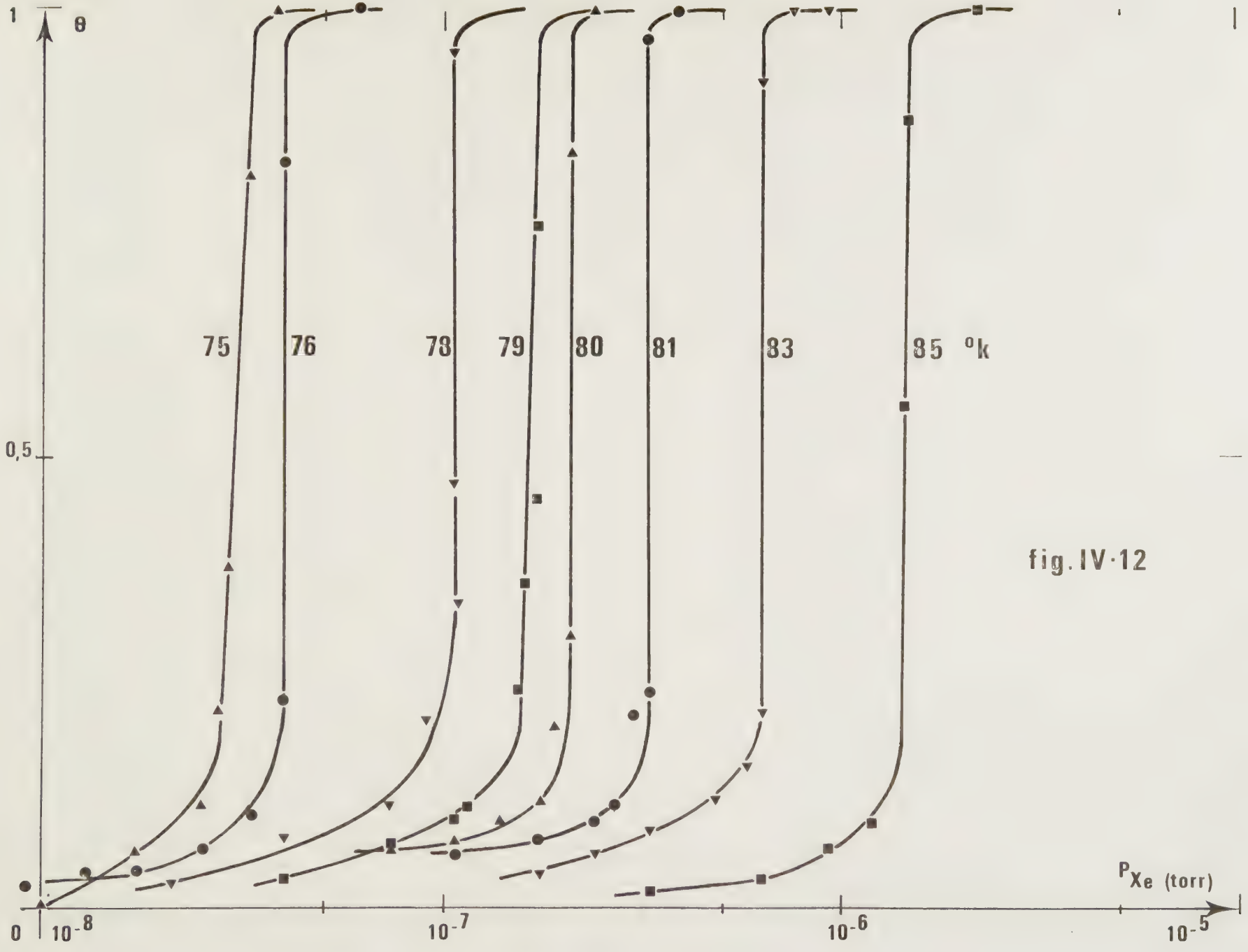


fig. IV·12

figure IV.13. On remarque quelques légères traces d'oxygène et de soufre. La série des pics à 20 eV est moins bien définie que pour le cristal Gr.1. Elle est cependant mieux définie que dans le cas du cristal Gr.2. Nous l'appellerons Gr.3 .

A 76°K, la pression $p^{(1)}$ de la transition "gaz 2D" $\rightleftarrows$ solide 2D est 3.10^{-8} torr. La cinétique de croissance de la couche de xénon est alors très lente (5 minutes environ pour former la couche) comme nous le verrons chapitre IV.

Pour tracer une isotherme à cette température, il faut attendre, pour chaque point, que l'équilibre soit atteint. Sans cette précaution, l'isotherme prend un aspect sigmoïde et la pression de transition est alors assez mal définie. Nous n'avons pas étudié les isothermes au-dessous de 75°K car il faudrait alors plusieurs heures pour les tracer. Malgré la lenteur avec laquelle nous avons travaillé, nous remarquons que l'isotherme à 75°K possède une marche légèrement inclinée que nous expliquons par la cinétique de croissance.

Nous avons également effectué des mesures d'isothermes sur un cristal de graphite de qualité Gr.2. Il y a quelques traces d'oxygène et de soufre (figure IV.3.). Ces isothermes sont tracées sur la figure IV.14. On remarque que les marches sont nettement moins abruptes que pour les isothermes obtenues avec le cristal Gr.1. (figure IV.10). La partie verticale est réduite et ne débute qu'à $\theta > 0,3$. Cependant, il est important de constater que la pression correspondant à la partie verticale des marches est la même (à la reproductibilité des résultats près), quelle que soit la qualité des isothermes.

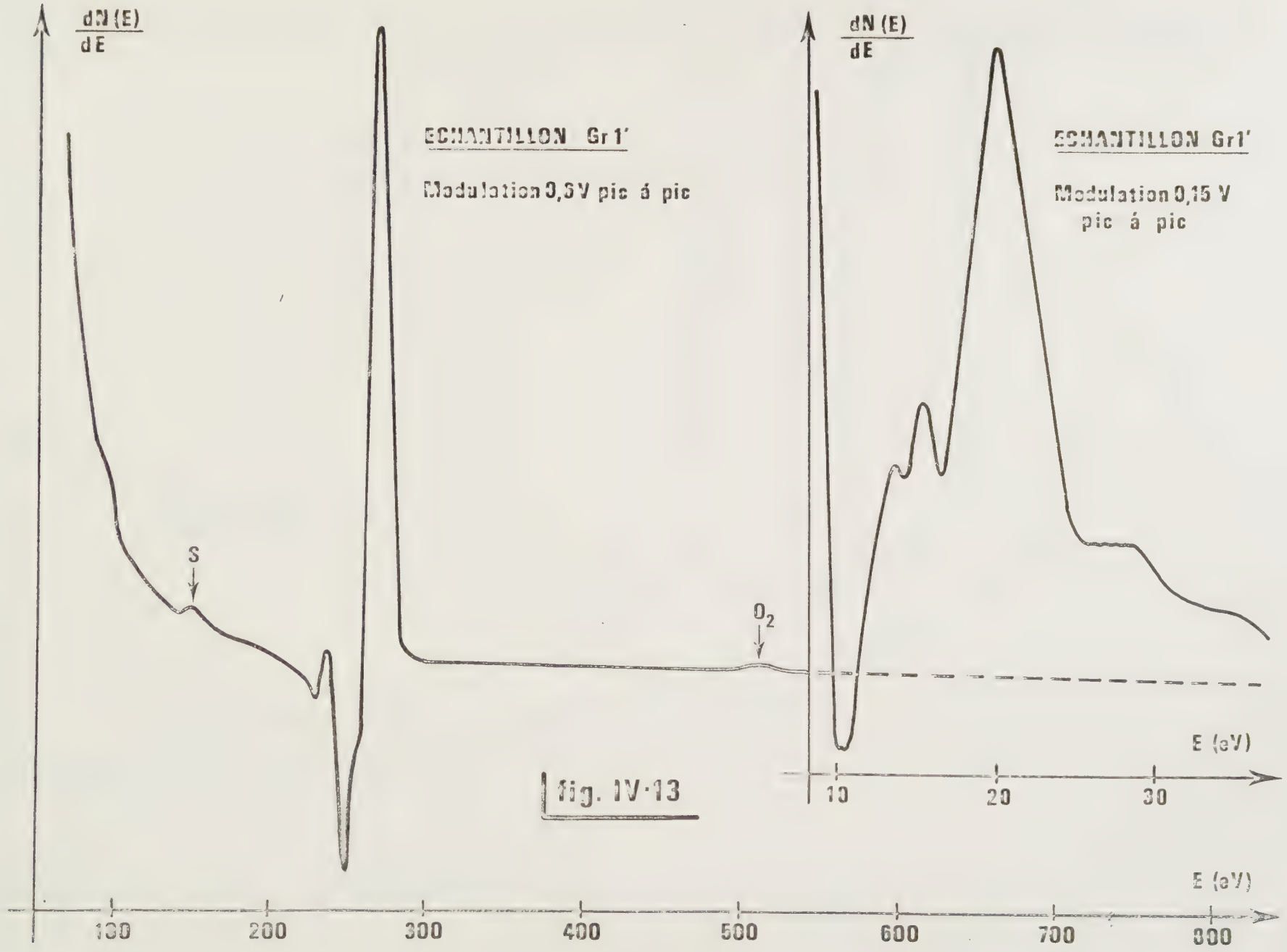
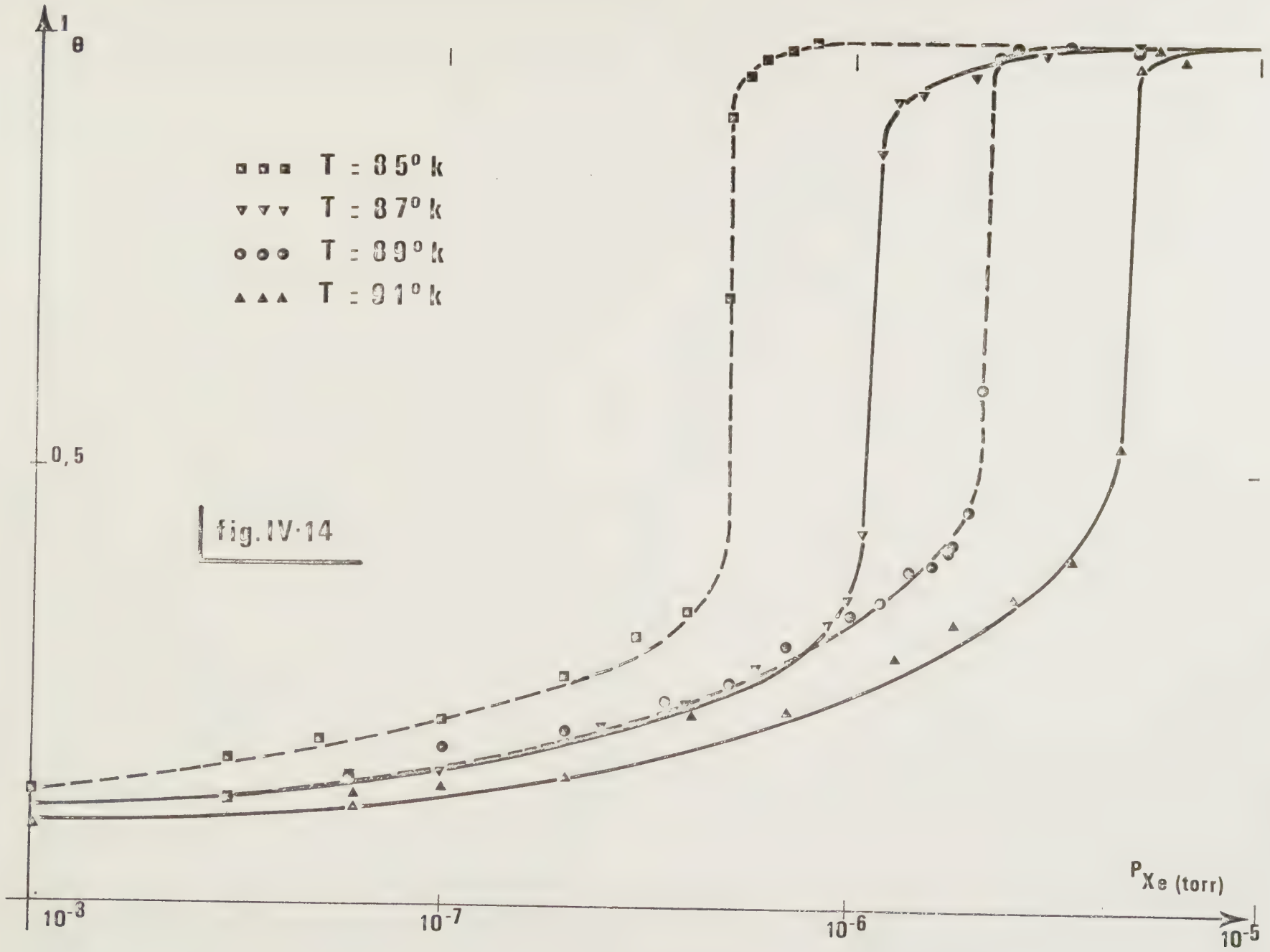
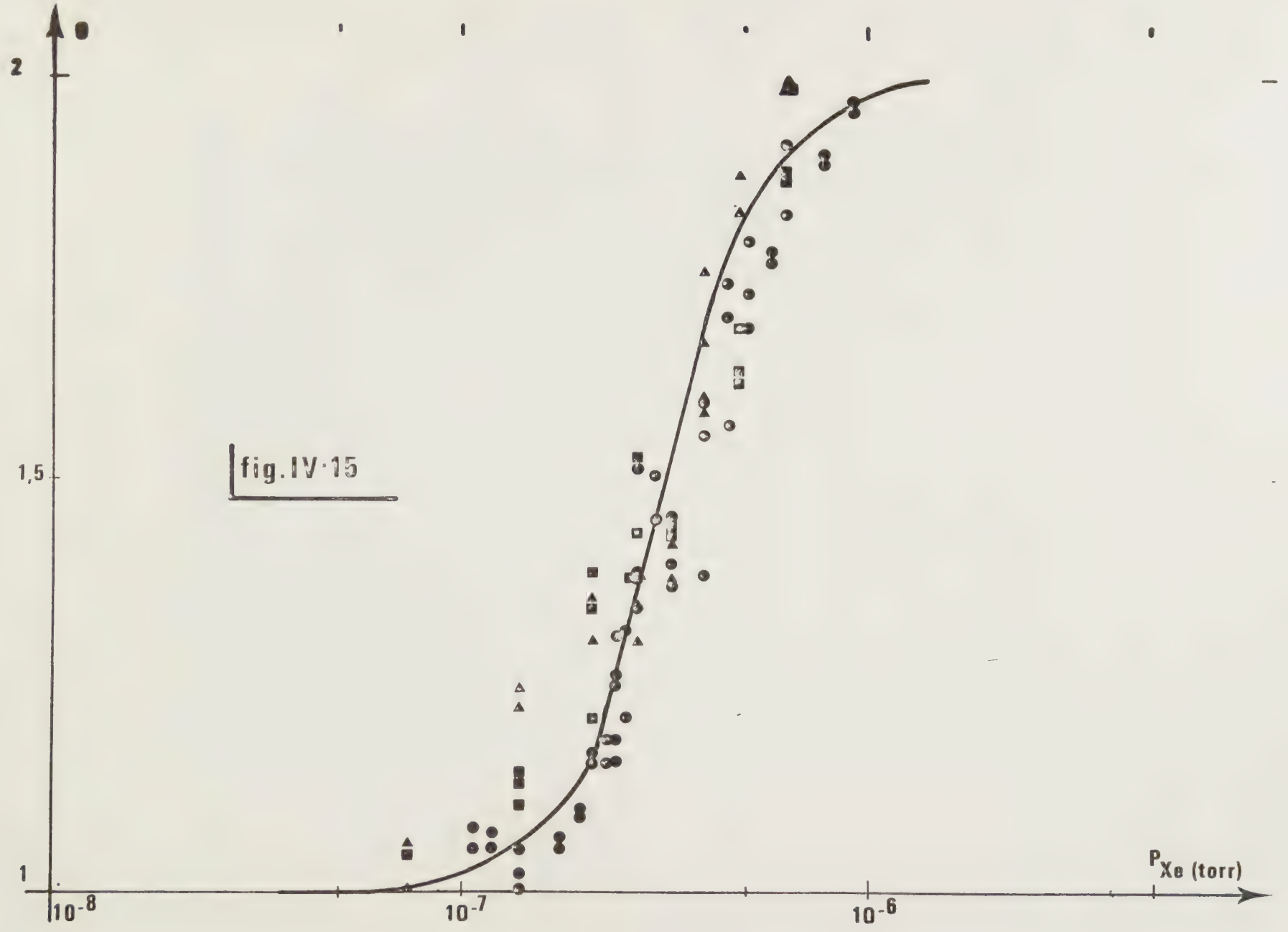

dN(E)
dE
ECHANTILLON Gr1'
Modulation 0,3 V pic á pic
S
O_2
E (eV)
100
200
300
400
500
600
700
800
dN(E)
dE
ECHANTILLON Gr1'
Modulation 0,15 V
pic á pic
E (eV)
10
20
30

fig. IV-13


1
θ
0,5
T = 85° k
T = 87° k
T = 89° k
T = 91° k
fig. IV·14
$P_{Xe\ (torr)}$
10^{-3}
10^{-7}
10^{-6}
10^{-5}


2
1,5
1
fig.IV·15
10^{-8}
10^{-7}
10^{-6}
P_{Xe} (torr)

b) Isothermes de la deuxième couche.

Nous avons étudié la formation de la deuxième couche de xénon par S.E.A. dans un domaine de température compris entre 55°K et 62°K.

La figure IV.15 montre un certain nombre de points expérimentaux obtenus avec le cristal Gr.1' à la température de 60°K. La forme sigmoïde est peut-être due en partie à la qualité moyenne du cristal. Nous pensons cependant qu'il s'agit essentiellement d'un phénomène lié à la cinétique de croissance qui est très lente à ces pressions. La vitesse de croissance en deuxième couche est certainement plus faible qu'en première couche. En effet, d'après *KRAMER* (69) le coefficient de collage des atomes pour $\theta \geq 2$ serait 0,01 alors qu'il est voisin de l'unité pour les atomes en première couche. (voir chapitre IV).

On remarquera que la forme sigmoïde des isothermes en deuxième couche introduit une erreur dans la détermination de la pression de transition 1ère couche $\overset{\rightarrow}{\leftarrow}$ 2ème couche.

IV - 1.4 - Structure cristallographique des couches adsorbées

a) Première couche.

Lorsqu'on observe le cristal de graphite par D.E.L. pendant l'adsorption du xénon, une structure $\sqrt{3}.\sqrt{3}$ apparait approximativement pour la pression $p^{(1)}$ de xénon correspondant à la partie verticale des isothermes. Cette surstructure est visible sur la photo de la figure IV.16 représentant le diagramme de diffraction d'une monocouche de xénon adsorbée

fig. IV·16

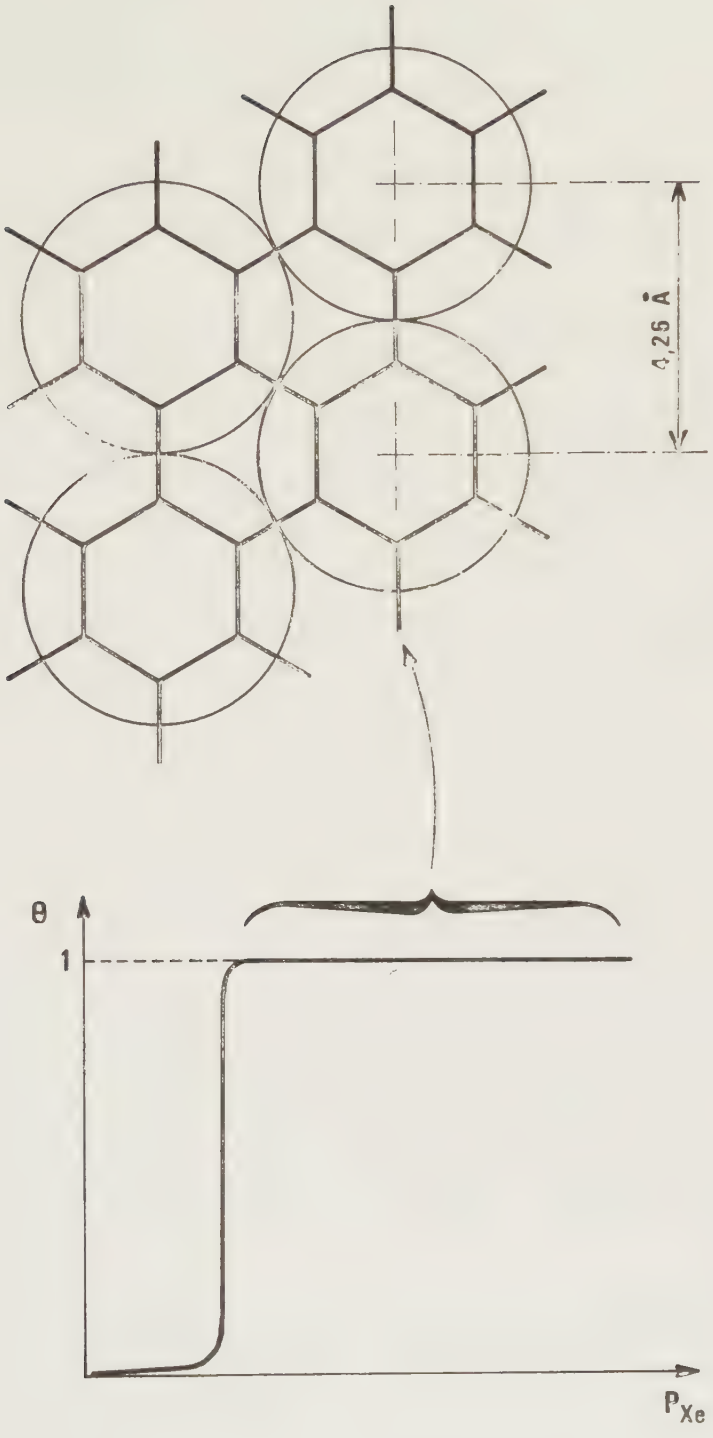


fig. IV · 17

sur le graphite (0001). La structure cristallographique la plus raisonnable que l'on puisse déduire de ce diagramme est reproduite schématiquement sur la figure IV.17.

Cette structure avait déjà été trouvée par *LANDER* et *MORRISSON* dans des conditions moins bien définies de température et de pression.
Le cristal 2D ainsi formé est légèrement contracté (≈3%) par rapport à un plan (111) du cristal 3D. Si l'on admet cette structure pour le xénon adsorbé, la distance entre les centres de deux atomes est 4,26 Å. La concentration atomique du xénon en première couche est alors $6,35.10^{14}$ atomes-cm^{-2}.

En première approximation (voir discussion à la fin du paragraphe), la structure observée lors de la formation de la première couche de xénon persiste sur toute la partie horizontale des isothermes.

Nous avons représenté sur la figure IV.18 la variation d'intensité d'une tache non spéculaire du graphite lorsque la pression de xénon croît dans l'enceinte et que la monocouche de xénon se forme. Nous remarquons d'une part, que les taches de surstructure apparaissent bien avant que l'intensité ait atteint sa valeur minimum. D'autre part, l'intensité de la tache non spéculaire du graphite est environ 3 fois plus faible lorsque la surface est recouverte d'une couche de xénon.

De même, nous avons tracé sur la figure IV.19 la courbe donnant la variation de l'intensité d'une tache de surstructure du xénon en fonction de la pression de xénon dans l'enceinte à pression croissante puis décroissante. Nous notons une légère irréversibilité dans l'apparition et la disparition

des taches de surstructure. Dans les conditions de la figure IV.19, les taches apparaissent à $1,55.10^{-6}$ torr et disparaissent à $1,3.10^{-6}$ torr ce qui représente un écart de 20% environ en pression.

b, Deuxième couche.

L'observation de la figure de diffraction lorsque la deuxième couche de xénon est formée montre qu'il n'y a pas de modification notable dans la position des atomes sur la surface de graphite. On obtient toujours la même surstructure $\sqrt{3}\sqrt{3}$. Cependant, dans la courbe $I_{oo} = f(V)$, l'énergie des pics est modifiée. Nous avons représenté sur la figure IV.20 les courbes $I_{oo} = f(V)$ pour une surface de graphite sans adsorption, avec une couche de xénon puis avec deux couches.

c, Discussion sur la structure exacte des phases adsorbées

L'observation de la figure de D.E.L. nous a conduit à admettre que lorsque la première couche est formée, les atomes de xénon sont placés aux centres des hexagones formés par les atomes de carbone du plan (0001) du graphite. Ainsi, nous supposons que l'adsorption est *localisée*. Les atomes de xénon sont comprimés et leur diamètre qui est par exemple de 4,41Å à 90°K passe à 4,26 Å en phase adsorbée. Ceci représente une variation de paramètre d'environ 3%. Cependant, une question se pose : la D.E.L. permet-elle de distinguer si l'adsorption est localisée ou délocalisée dans le cas ou les deux types d'adsorption correspondent à des différences de paramètre (distance Xe-Xe) de l'ordre de 3% ?

La surface (0001) de graphite est énergétiquement

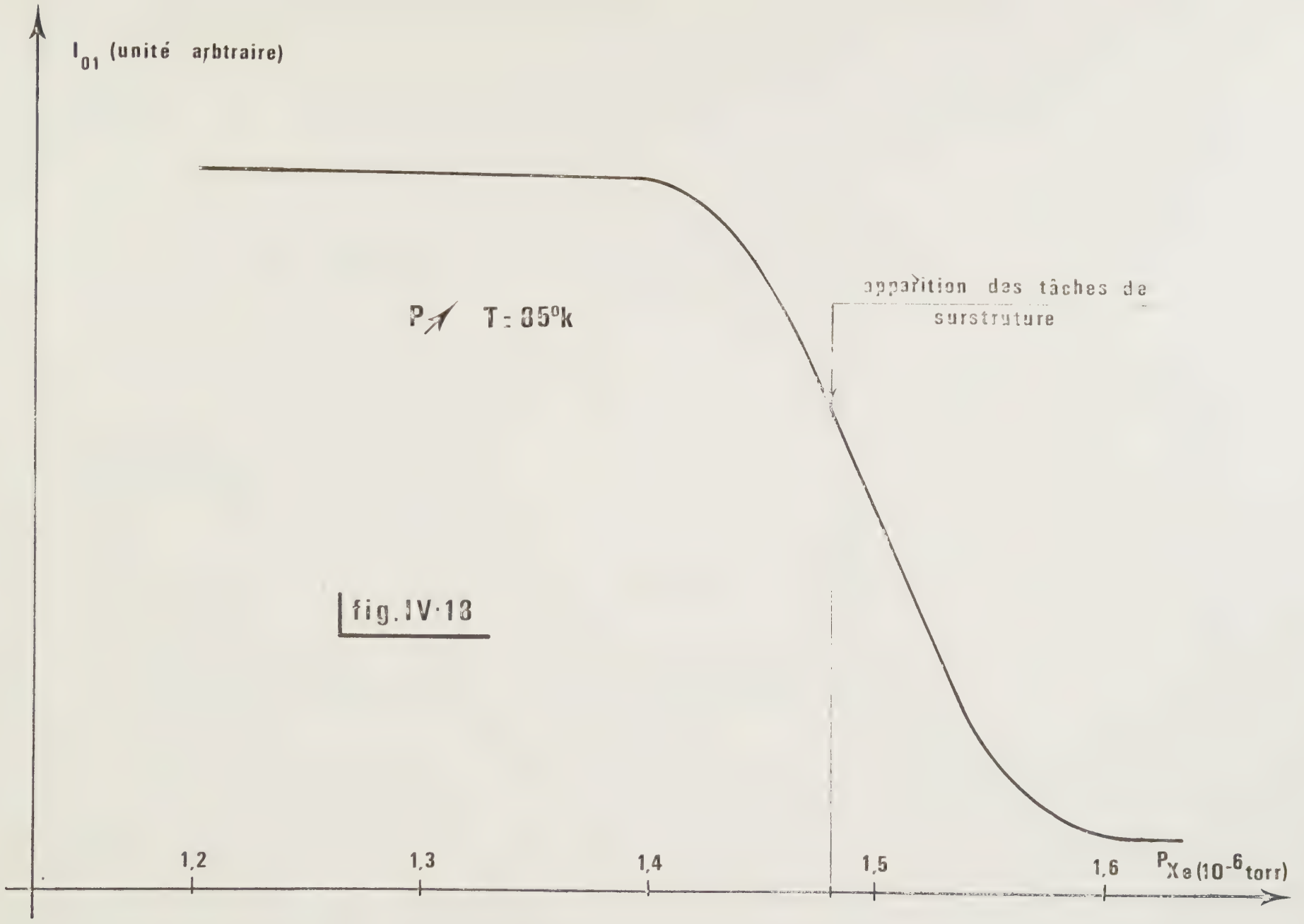

I_{01} (unité arbtraire)
P ↗ T = 85°k
apparition des tâches de surstructure
1,2
1,3
1,4
1,5
1,6
$P_{Xe}(10^{-6}$ torr)

fig. IV·13

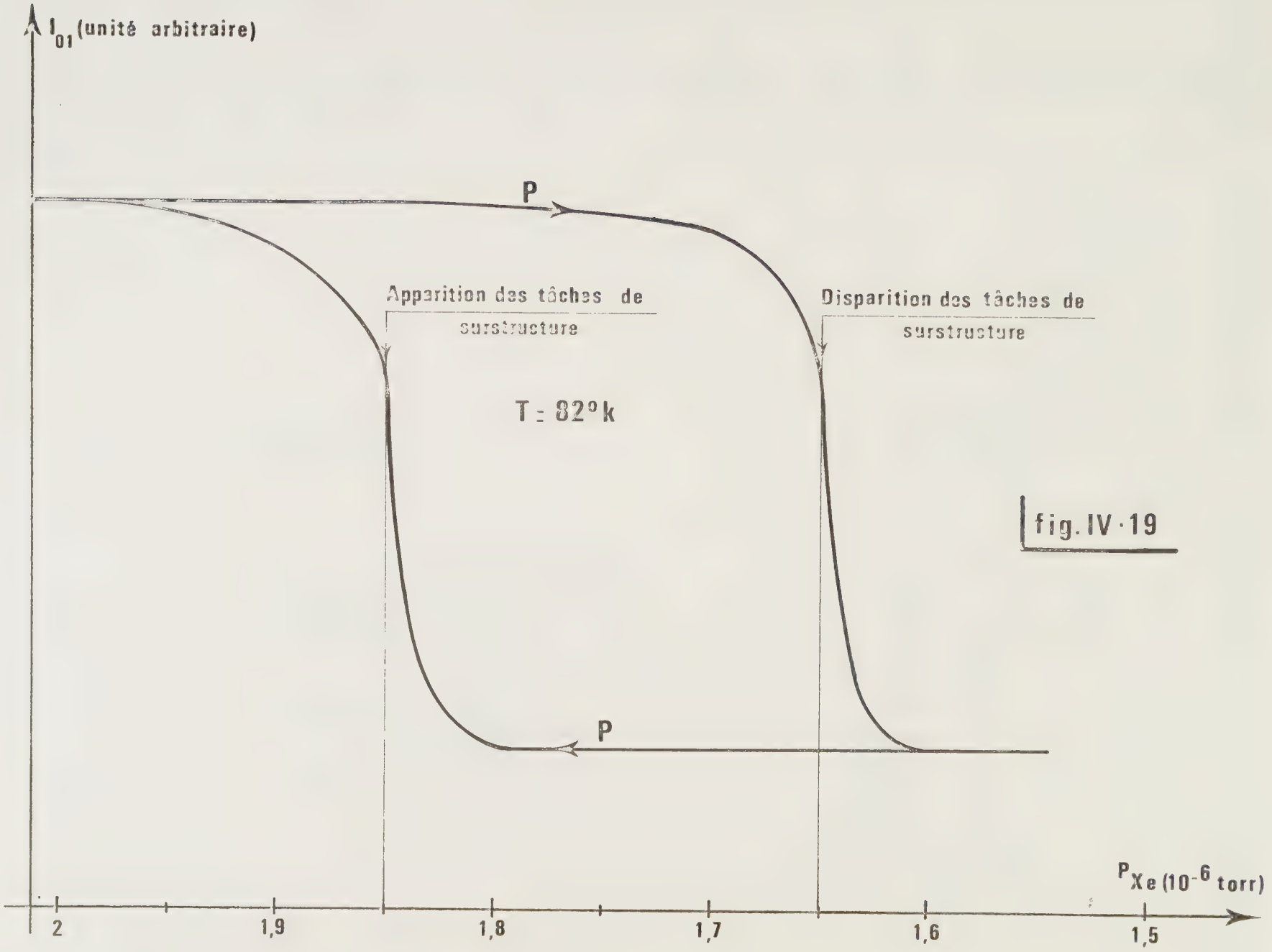

I_{01} (unité arbitraire)
P
Apparition des tâches de surstructure
Disparition des tâches de surstructure
T = 82°k
P
P_{Xe} (10^{-6} torr)
2
1,9
1,8
1,7
1,6
1,5

fig. IV·19

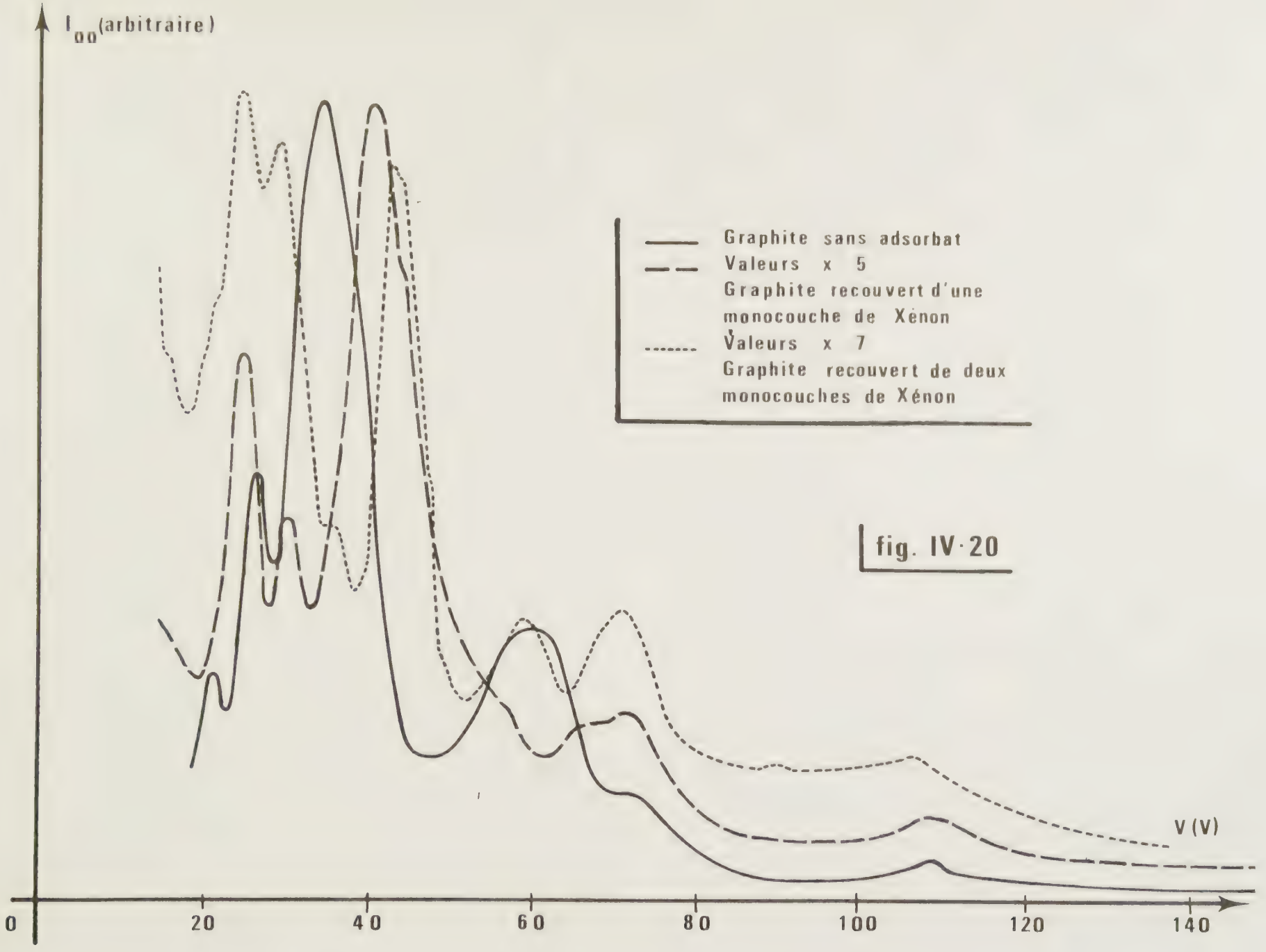

I_{oo} (arbitraire)
Graphite sans adsorbat
Valeurs x 5
Graphite recouvert d'une monocouche de Xénon
Valeurs x 7
Graphite recouvert de deux monocouches de Xénon
V (V)
0
20
40
60
80
100
120
140

fig. IV·20

très uniforme et *PRICE* (18) a montré que les centres des hexagones correspondaient à des puits de potentiel d'environ 30 K/ atome ou 60 calorie/mole. Ainsi, ces puits sont très peu profonds et il n'est pas évident qu'ils favorisent une adsorption localisée.

Des observations récentes et non encore publiées ont été faites en microscopie haute-résolution par l'équipe de *J. VENABLES* à l'Université du Sussex en Grande-Bretagne. Elles tendraient à montrer que lors de la formation de la première couche, les atomes de xénon sont délocalisés. La distance entre atomes serait de 5 à 6 % plus élevé que la distance correspondant à la localisation. Ce désaccord paramétrique tendrait vers zéro au voisinage de la 2ème couche puis augmenterait de nouveau de 3% environ lors de la formation de la deuxième couche.

En attendant la confirmation de ces résultats, nous admettrons au cours de notre étude qu'il y a localisation des atomes de xénon dès la formation de la première couche solide. Nous indiquerons, lorsque cela sera nécessaire, l'influence que pourrait avoir une délocalisation sur les modèles théoriques proposés lors de l'étude des propriétés vibrationnelles.

IV - 1.5 - Atténuation des pics Auger du graphite par le xénon adsorbé.

Nous avons pu noter une atténuation des pics à 20 et 270 eV du carbone lorsque la monocouche de xénon est formée. Cette atténuation est par définition le rapport entre l'intensité I_1^s du pic Auger du graphite considéré, lorsque le degré

de recouvrement θ est égal à 1 (une monocouche de xénon adsorbée) et l'intensité I_o^s du même pic lorsqu'il n'y a ps de xénon adsorbé).

Nous admettrons comme *SEAH* (52) que ce rapport est donné par une relation du type :

$$\frac{I_1^s}{I_o^s} = \exp\left(-\frac{n_1}{n_e}\right)$$

où n_1 est l'épaisseur de la première couche de xénon et n_e le libre parcours moyen (L.P.M.) inélastique des électrons Auger du graphite dans le xénon. Cette relation permet de déterminer n pour les pics à 20 et 270 eV. Nous avons consigné les résultats dans le tableau IV.4. D'après les résultats de *PRICE* n_1 = 3,65 Å (18).

TABLEAU IV.4.

	$\frac{I_1^s}{I_o^s}$	n_c (Å)
pic à 20eV	*0,28*	*3*
pic à 270eV	*0,66*	*8*

Ces L.P.M. sont comparables à ceux déterminés par d'autres auteurs (70, 71). Par exemple, *PALMBERG* et *RHODIN* (71) ont déposé de l'argent sur de l'or et ont trouvé un L.P.M. de 4 Å pour le pic or à 72 eV et 8 Å pour le pic or à 362 eV.

IV - 1.6 - Effet des électrons incidents sur l'adsorption du xénon.

Les travaux de *PALMBERG* puis de *FARREL* et *STRONGIN* (73) ont montré que l'effet de désorption du xénon physisorbé sur les métaux sous l'impact des électrons incidents est tout à fait négligeable. Nous avons, de notre côté, pu montrer qu'en divisant par quatre la densité incidente, la partie verticale de la marche est légèrement déplacée. Ce déplacement correspond à une diminution équivalente de température de 0,2°K. Cet écart est pratiquement confondu avec l'erreur systématique provenant des fluctuations de température.

Nous avons recherché également le décalage qui pouvait exister, en ce qui concerne la position des marches des isothermes, lorsque l'on utilise soit le canon à incidence normale, soit le canon à incidence rasante. La réponse à cette question est primordiale car elle permet d'affirmer si les deux types d'études D.E.L. et S.E.A. peuvent ou ne peuvent pas être correlées.

Deux isothermes à 85°K d'une part, avec le canon à incidence normale et d'autre part avec le canon à incidence rasante, n'ont pas montré de différence sensible dans la position de leur marche. Dans chacun des cas cette marche se situe à 1,6.10^{-6} torr. Ainsi les études D.E.L. permettent de connaître la structure de la couche de xénon adsorbée en tout point des isothermes.

IV - 2 - EXPLOITATION DES RESULTATS

Nous nous intéresserons plus particulièrement dans ce paragraphe à déterminer les grandeurs énergétiques et entropiques de la première couche de xénon. En effet, en ce qui concerne la deuxième couche, nous verrons que nos points expérimentaux ne font que confirmer les résultats de *THOMY* et *DUVAL*, et n'apportent donc rien de nouveau sur la caractérisation thermodynamique de cette phase. Par contre, l'adsorption en première couche constitue un exemple type de transition de phase 2D pour laquelle, comme nous l'avons déjà dit dans l'introduction, la thermodynamique développée par *LARHER* s'applique particulièrement bien.

IV - 2.1 - Transition du premier ordre en phase adsorbée.

Nous reprendrons brièvement la théorie de la quasi-couche de *LARHER* (3). Nous supposons que dans la couche d'adsorbat coexistent deux phases 2D ' et ", la phase ' étant plus diluée que la phase " (figure IV). Soient S' et S" l'entropie des phases ' et " respectivement, U' et U" l'énergie interne de ces deux phases, N' et N" le nombre d'atomes dans chacune des phases. Posons :

$$S^{(n)} = S'' - S' \qquad [IV.1]$$

$$U^{(n)} = U'' - U' \qquad [IV.2]$$

$$N^{(n)} = N'' - N' \qquad [IV.3]$$

Ces grandeurs sont prises pour une même valeur de l'aire A des phases ' et ".

Nous pouvons alors définir une fonction :

$$S^{(n)} = S^{(n)}(U^{(n)}, N^{(n)}) \qquad [IV.4]$$

qui a les mêmes propriétés formelles que l'équation fondamentale d'une phase et qui définit par elle-même le concept de quasi-couche. L'indice (n) signifie qu'il s'agit de la $n^{ième}$ couche d'adsorbat. A partir de ce concept, *LAHRER* (3) a démontré la relation

$$\text{Log } p^{(n)} = - \frac{h^{(g)} - u^{(n)}}{RT} + \frac{1}{R}(\sigma - s^{(n)}) \qquad [IV.5]$$

d'où l'on tire

$$\frac{d \text{ Log } p^{(n)}}{d(\frac{1}{T})} = - \frac{h^{(g)} - u^{(n)}}{R} \qquad [IV.6]$$

Dans ces relations, $p^{(n)}$ est la pression tridimensionnelle de l'adsorbat gazeux en équilibre avec la $n^{ième}$ couche d'adsorbat ; $h^{(g)}$ est l'enthalpie molaire de l'adsorbat gazeux et σ son entropie à la pression unité ; $u^{(n)}$ et $s^{(n)}$ sont donnés par :

$$u^{(n)} = \frac{U^{(n)}}{N^{(n)}} = \frac{U'' - U'}{N'' - N'} = \frac{\Gamma'' u'' - \Gamma' u'}{\Gamma'' - \Gamma'} \qquad [IV.7]$$

et

$$s^{(n)} = \frac{S^{(n)}}{N^{(n)}} = \frac{S'' - S'}{N'' - N'} = \frac{\Gamma'' s'' - \Gamma' s'}{\Gamma'' - \Gamma'} \qquad [IV.8]$$

Γ' et Γ'' sont respectivement les concentrations des phases ' et ".

Les relations [IV.5] et [IV.6] restent valables dans le cas d'un cristal 3D d'adsorbat en équilibre avec sa pression de vapeur p^{∞} :

$$\text{Log } p^{(\infty)} = - \frac{h^{(g)} - u^{(\infty)}}{RT} + \frac{1}{R} (\sigma - s^{(\infty)}) \qquad [IV.9]$$

$$\frac{d \text{ Log } p^{(\infty)}}{d(\frac{1}{T})} = - \frac{h^{(g)} - u^{(\infty)}}{RT} \qquad [IV.10]$$

L'indice (∞) dans ces deux dernières relations indique que les grandeurs indicées se rapportent à un cristal infini d'adsorbat.

Si dans les relations [IV.7] et [IV.8] nous faisons $\Gamma' << \Gamma''$, nous obtenons

$$u^{(n)} = \frac{u'' - \frac{\Gamma'}{\Gamma''} u'}{1 - \frac{\Gamma'}{\Gamma''}} \simeq u'' \qquad [IV.11]$$

$$s^{(n)} = \frac{s'' - \frac{\Gamma'}{\Gamma''} s'}{1 - \frac{\Gamma'}{\Gamma''}} \simeq s'' \qquad [IV.12]$$

Cela signifie que $u^{(n)}$ et $s^{(n)}$ représentent respectivement l'énergie interne et l'entropie de la $n^{ième}$ couche d'adsorbat dans le cas où la phase ' est beaucoup plus diluée que la phase ". C'est le cas de la condensation bidimensionnelle donnant lieu à des isothermes à marches du type de celles que nous avons obtenues pour le xénon adsorbé sur le graphite (0001). On a alors des transitions du premier ordre en phase adsorbée. Remarquons tout de suite que les relations [IV.11] et [IV.12] ne sont que des approximations :

α) Nous avons supposé dans la théorie de la quasi-couche que la $n^{ième}$ couche d'adsorbat ne perturbe pas les couches sous-jacentes.

β) Il faut que $\frac{\Gamma'}{\Gamma''} << 1$.

Même dans le cas où cette condition est vérifiée, il est malaisé d'évaluer le produit $\frac{\Gamma'}{\Gamma''} s'$. En particulier, l'entropie s' de la phase diluée peut être assez élevée pour rendre le produit $\frac{\Gamma'}{\Gamma''} s'$ non négligeable devant s".

En ce qui concerne la condition α), on peut admettre qu'elle est satisfaite dans le cas de la première couche. Le graphite est, en effet, peu perturbé par le xénon. Par contre, il faudrait être prudent si on voulait appliquer les relations précédentes pour n > 2.

Dans notre cas, l'analyse des isothermes de la figure IV.10 permet d'affirmer que la condition β) est remplie. Nous avons, en effet, lors de la transition "gaz 2D" $\rightleftarrows$ solide 2D

$$0,02 \leqslant \frac{\Gamma'}{\Gamma''} \leqslant 0,1 \qquad [IV.13]$$

De plus, si l'on assimile la phase 2D diluée à un gaz 2D, son entropie, calculée à partir d'une équation du type Sackur-Tétrode transposée au cas 2D, est de l'ordre de 20 cal.mole^{-1}K^{-1}. Nous avons donc :

$$0,4 \text{ cal.mole}^{-1}\text{K}^{-1} \leqslant \frac{\Gamma'}{\Gamma''} s' \leqslant 2 \text{ cal.mole}^{-1}\text{K}^{-1} \qquad [IV.14]$$

L'entropie de la phase solide s" est de l'ordre de 10 cal.mole^{-1}K^{-1}

Ceci montre, dans notre cas, que l'erreur relative commise sur la détermination de s", due à l'approximation β) , est de l'ordre de 10 %.

Remarquons enfin que la relation [IV.6] n'est pas autre chose que l'équation de Clausius Clapeyron classique, transposée au cas de l'adsorption.

IV - 2.2 - Chaleur latente et entropie d'adsorption de la première couche de xénon sur le graphite (0001)

Nous avons tracé, à partir de nos isothermes, le logarithme de la pression de transition "gaz 2D" ⇄ solide 2D (partie verticale de la marche) en fonction de l'inverse de la température. Nous avons obtenu une droite représentée sur la figure IV.21. Sur la même figure, nous avons représenté en pointillés, les résultats de *THOMY* et *DUVAL* concernant la première couche de xénon, l'extrapolation de leurs résultats concernant la deuxième couche, ainsi que la droite de pression de vapeur du cristal 3D de xénon. Nos résultats, obtenus par S.E.A. et concernant la deuxième couche sont également portés sur la figure IV.21. Aux erreurs expérimentales près, ils sont confondus avec la droite extrapolée des résultats de *THOMY* et *DUVAL*.

L'équation de la droite caractéristique de la transition "gaz 2D" ⇄ solide 2D est donnée par la relation [IV.6] qui est de la forme

$$\text{Log } p^{(1)} = -\frac{A}{T} + B \qquad [IV.15]$$

avec

$$A = \frac{h^{(g)} - u^{(1)}}{R} \qquad [IV.16]$$

$$B = \frac{\sigma - s^{(1)}}{R} \qquad [IV.17]$$

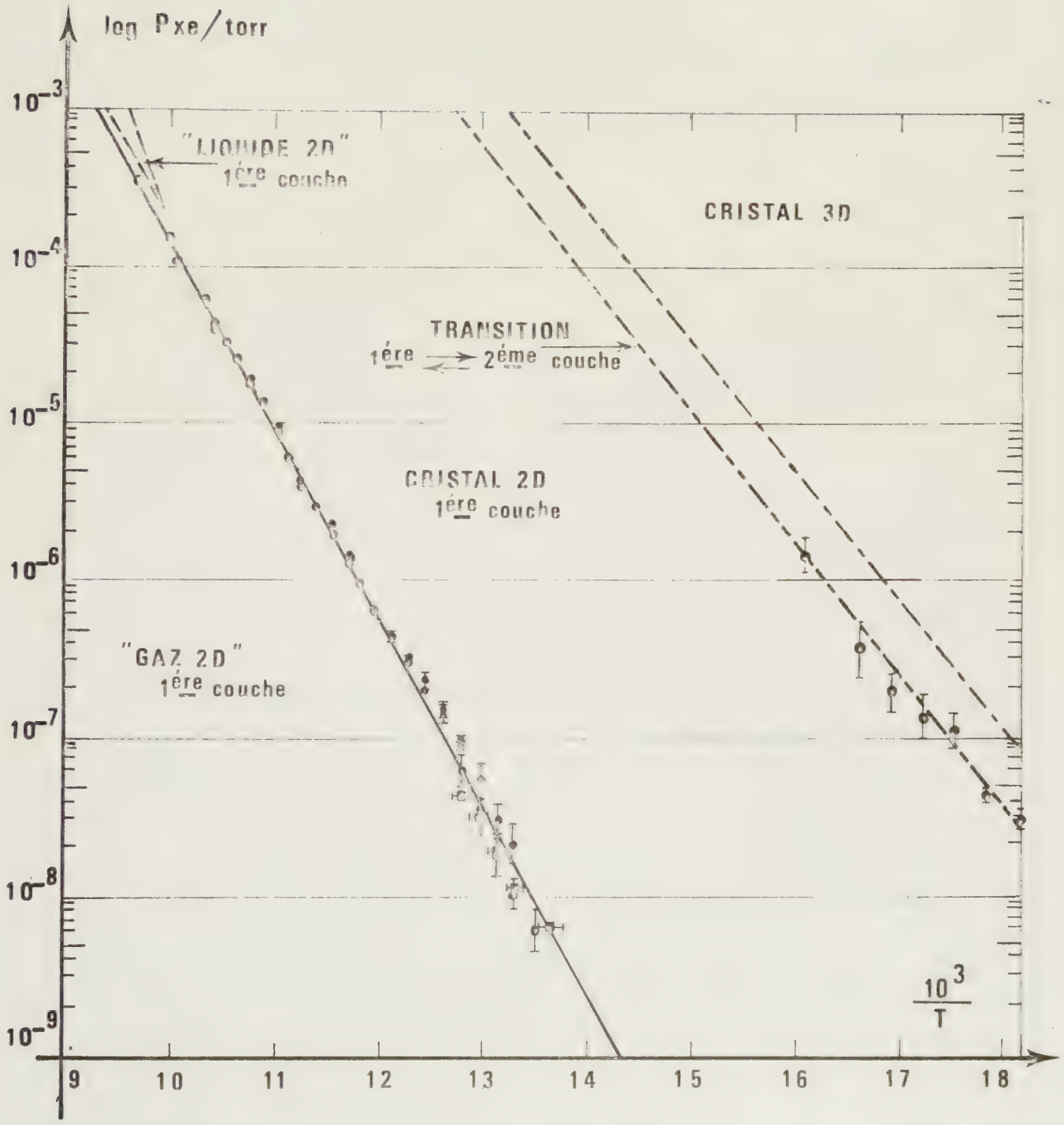

log Pxe/torr
10^{-3}
10^{-4}
10^{-5}
10^{-6}
10^{-7}
10^{-8}
10^{-9}
"LIQUIDE 2D"
1ère couche
CRISTAL 3D
TRANSITION
1ère → 2ème couche
CRISTAL 2D
1ère couche
"GAZ 2D"
1ère couche
$\frac{10^3}{T}$
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18

fig. IV·21

L'équation de la courbe de pression de vapeur du cristal 3D est donnée par la relation [IV.9] qui est de la même forme

$$\text{Log } p^{(\infty)} = -\frac{A_0}{T} + B_0 \qquad [IV.18]$$

avec

$$A_0 = \frac{h^{(g)} - u^{(\infty)}}{R} \qquad [IV.19]$$

$$B_0 \quad \frac{\sigma - s^{(\infty)}}{R} \qquad [IV.20]$$

De même que $RA_0 = h^{(g)} - u^{(\infty)} \simeq h^{(g)} - h^{(\infty)}$ est la chaleur latente de condensation $q_c^{(\infty)}$ du cristal 3D, $RA = h^{(g)} - u^{(1)} \simeq h^{(g)} - h^{(1)} = q_c^{(1)}$ peut être assimilé à la chaleur latente de condensation du cristal 2D ou chaleur latente d'adsorption.

Effectuons la différence $B_0 - B$:

$$B_0 - B = \frac{s^{(1)} - s^{(\infty)}}{R} \qquad [IV.21]$$

d'où

$$s^{(1)} - s^{(\infty)} - \Delta s_a = R(B_0 - B) \qquad [IV.22]$$

Δs_a est l'entropie d'absorption. C'est la différence entre l'entropie de la première couche solide de xénon adsorbée sur le graphite (0001) et l'entropie du cristal 3D de xénon.

A partir de la figure IV.21, nous avons trouvé

$$A = 2777 \pm 49 \text{ K}^{-1} \quad ; \quad B = 19,26 \pm 0,6$$

Les erreurs indiquées ici, comme d'ailleurs dans toutes les déterminations expérimentales présentées dans cette thèse, ont été calculées par la méthode des moindres carrés, à partir de la dispersion des points mesurés en prenant un intervalle de

confiance de 90 %.

On tire immédiatement la chaleur latente d'adsorption :

$$q_c^{(1)} = h^{(g)} - u^{(1)} = 5,5 \pm 0,1 \text{ Kcal.mole}^{-1}$$

Cette valeur de $q_c^{(1)}$, déterminée d'après nos mesures, est voisine de celle déterminée récemment par calorimétrie par *J. REGNIER* (79) qui a trouvé $q_c^{(1)} = 5,7$ Kcal/mole.

Pour déterminer l'entropie d'adsorption, il nous faut connaître la valeur de B_0. Celle-ci est donnée par *THOMY* et *DUVAL* (15) :

$$B_0 = 18,19$$

D'où

$$\Delta s_a = - 2 \pm 1 \text{ cal.mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Cette valeur doit être considérée comme un ordre de grandeur raisonnable. Si l'on tient compte de la remarque faite au paragraphe précédent concernant l'ordre de grandeur du terme $\frac{\Gamma'}{\Gamma''} s'$, nous voyons que la valeur ci-dessus de Δs_a est très approchée. On peut conclure que l'entropie $s^{(1)}$ de la première couche de xénon adsorbée sur le graphite (0001) est très peu différente de l'entropie $s^{(\infty)}$ d'un cristal de xénon 3D. La valeur de $s^{(\infty)}$ est de 11,4 cal.mole^{-1} K^{-1} à 90°K (74,75). Ainsi, l'entropie de la première couche solide de xénon a pour valeur :

$$s^{(1)} = 9,4 \pm 1 \text{ cal.mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Nous montrerons au chapitre suivant qu'un modèle théorique simple confirme ce résultat expérimental.

IV - 2.3 - Energie de liaison $u_{\perp}^{\circ}$ d'un atome de xénon sur le graphite (0001)

L'énergie $u^{(1)}$ de la monocouche de xénon peut être décomposée en trois termes :

$$u^{(1)} = u_{\perp}^{\circ} + u_{//}^{\circ} + u^{vib.} \qquad [IV.23]$$

$u_{\perp}^{\circ}$ est l'énergie de liaison entre un atome de xénon et le cristal de graphite à 0°K , $u_{//}^{\circ}$ est l'énergie de liaison latérale à 0°K et u^{vib} est l'énergie de vibration d'un atome de xénon dans la monocouche solide.

Nous avons vu que $q_c^{(1)} = h^{(g)} - u^{(1)}$, donc

$$u^{(1)} = h^{(g)} - q_c^{(1)} \qquad [IV.24]$$

De [IV.23] et [IV.24], on déduit :

$$u_{\perp}^{\circ} = h^{(g)} - q_c^{(1)} - u_{//}^{\circ} - u^{vib} \qquad [IV.25]$$

Dans l'expression [IV.25] $h^{(g)} = \frac{5}{2} RT$ (gaz parfait), soit $h^{(g)} \simeq 0,5$ Kcal.mole^{-1} ; $q_c^{(1)}$ a été déterminé plus haut et vaut 5,5 Kcal.mole^{-1}. Les interactions latérales permettant de calculer $u_{//}^{\circ}$ sont schématisées sur la figure IV.22 où l'on a représenté un atome dans un site de pas répétable du cristal de xénon 2D. En première approximation, $u_{//}^{\circ}$ est égal à trois énergies de liaison Xe-Xe, soit environ la moitié de la chaleur de sublimation du xénon tridimensionnel à 0°K. Cette chaleur de sublimation est tirée des publications (4) ou (15) ; elle vaut - 3,8 Kcal.mole^{-1}. Donc, $u_{//}^{\circ} \simeq -1,9$ Kcal. La valeur de l'énergie de vibration u^{vib} peut être déterminée approximativement par la relation

$$u^{vib} \simeq \int_0^{100} c_p dT$$

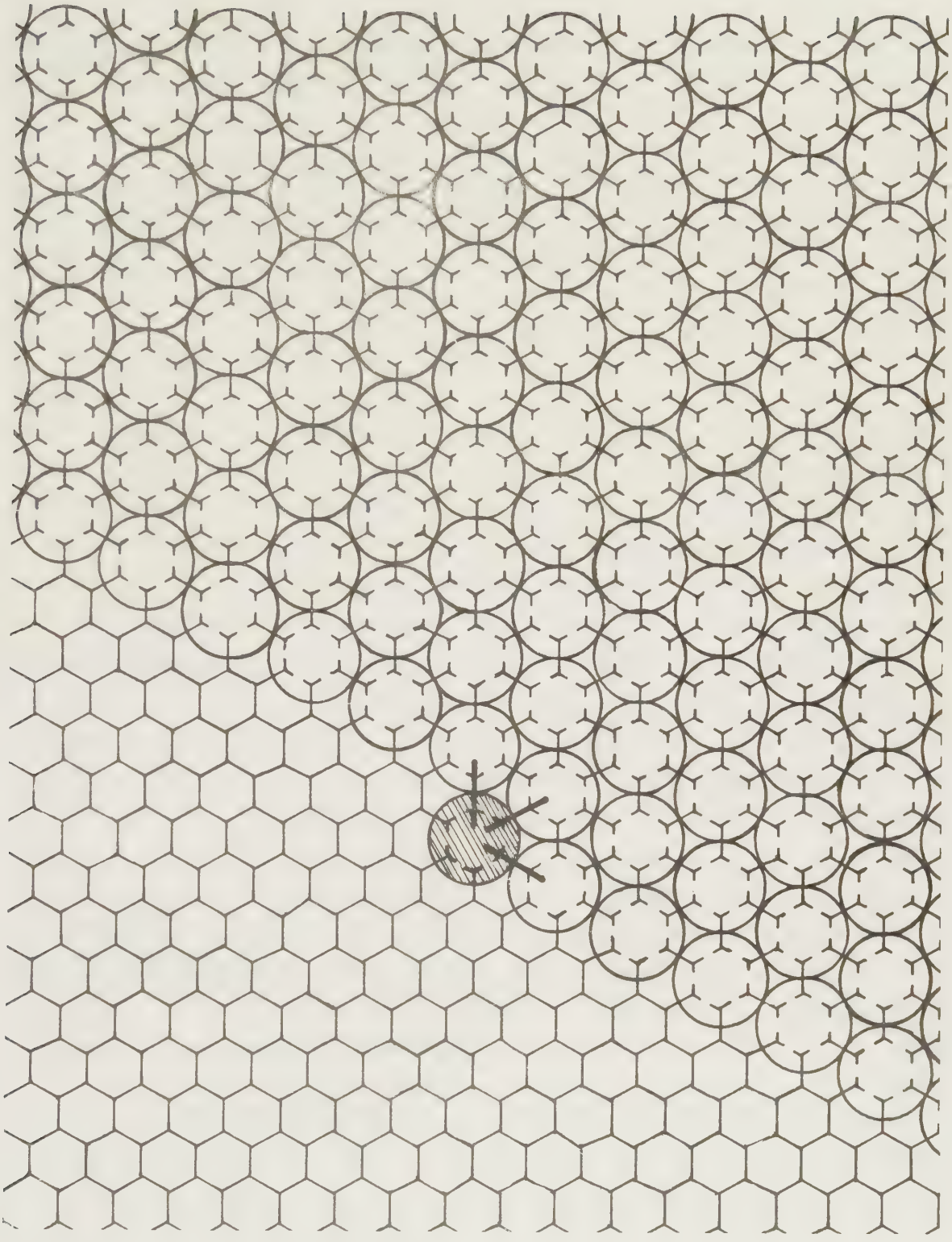


fig. IV 22

qui s'explicite en utilisant les valeurs numériques de c_p (74, 75) en $u^{vib} \simeq 0,5$ Kcal.mole^{-1}.

Une autre détermination possible de u^{vib} consiste à appliquer la loi de *DULONG* et *PETIT*, soit $u^{vib} \simeq 3RT$. On trouve alors $u^{vib} \simeq 0,6$ Kcal.mole^{-1}. On peut alors évaluer u_i° à partir de [IV.25]. On trouve :

$$u_i^\circ \simeq -3,6 \text{ Kcal.mole}^{-1}$$

Cette énergie de liaison d'un atome de xénon avec le support est très voisine de celle expérimentale ou théorique déterminée précedemment. *PRICE* (18) obtient une valeur de 3,7 Kcal.mole^{-1} calculée à l'aide d'un modèle utilisant des potentiels de Mie-Lennard-Jones. *ROSS* et *OLIVIER* (76) établissent une valeur de 3,69 Kcal.mole^{-1} en utilisant des isothermes d'adsorption à faible recouvrement mesurés par *SAMS*, *CONSTABARIS* et *HALSEY* (77).

IV - 2.4. Chaleur isostérique à faible degré de recouvrement

On utilise couramment dans l'étude de l'adsorption une grandeur énergétique appelée chaleur isostérique tirée des réseaux d'isothermes définie par la relation :

$$q_{st} = RT^2 \left(\frac{\partial \text{ Log } p}{\partial T}\right)_\Gamma \qquad [IV.26]$$

La différenciation a lieu à Γ constant, c'est-à-dire à concentration constante, donc à degré de recouvrement θ constant.

La chaleur isostérique est liée aux grandeurs énergétiques de la phase gazeuse 3D et de la phase 2D adsorbées par la relation (3, 76) :

$$q_{st} = h^{(g)} - u^{(1)} - \frac{1}{\Gamma}\left(\frac{\partial \frac{\Phi}{T}}{\partial \frac{1}{T}}\right)_\Gamma \qquad [IV.27]$$

$h^{(g)}$, $u^{(1)}$ et Γ ont les mêmes significations que dans les paragraphes précédents. ϕ est la pression 2D dans la phase adsorbée.

C'est à partir de la chaleur isostérique à faible degré de recouvrement que l'on déduit en général l'énergie de liaison u_i° entre un atome d'adsorbat et le substrat (76). En effet, assimilons la phase 2D adsorbée très diluée ($\theta << 1$) à un gaz parfait, la mécanique statistique permet de montrer (78) que ce gaz suit une loi analogue au cas 3D :

$$\phi A = N k T$$

où ϕ est la pression 2D, A l'aire sur laquelle se déplacent les atomes, N le nombre d'atomes, k la constante de Boltzmann.

Cette hypothèse du gaz parfait 2D n'est pas trop grossière dans le cas du graphite, car l'on sait que la face (0001) est énergétiquement très uniforme (18), et qu'à faible taux de recouvrement les atomes de xénon se meuvent librement à la surface. L'énergie de liaison u_i° (3,6 Kcal.mole^{-1}) est beaucoup plus grande que la profondeur d'un puits de potentiel ($\simeq$ 60 cal.mole^{-1}) ou énergie de diffusion. A 100°K, l'énergie de vibration ($kT \simeq 200$ cal.mole^{-1}) est trois fois plus élevée que l'énergie de diffusion ; cela est suffisant pour avoir une adsorption mobile (76), donc assimiler les atomes adsorbés à un gaz 2D. Ceci étant admis, l'équation [IV.27] se réduit alors à

$$q_{\substack{st \\ \theta \to 0}} = h^{(g)} - (u^{(1)})' \qquad [IV.28]$$

où $(u^{(1)})'$ est donné par la relation

$$(u^{(1)})' = (u_i^\circ)' + (u^{vib})' + (u^{transl})' \qquad [IV.29]$$

$(u_i^\circ)'$ est l'énergie de liaison moyenne d'un atome de xénon avec le graphite ; $(u^{vib})'$ et $(u^{transl})'$ sont respectivement les

énergies de vibration et de translation du même atome sur la surface (0001) du graphite. D'où l'énergie (u_i°)

$$(u_i^\circ)' = h^{(g)} - q_{st}(\theta \to 0) - (u^{vib})' - (u^{transl})' \qquad [IV.30]$$

Comme nous l'avons dit plus haut, $h^{(g)} = \frac{5}{2} RT$; $(u^{vib})'$ est approximativement l'énergie d'un oscillateur harmonique unidimensionnel : $(u^{vib})' \simeq RT$; $(u^{transl})'$ est approximativement l'énergie d'un gaz bidimensionnel : $(u^{transl})' \simeq RT$. Donc, il est possible de déterminer $(u_i^\circ)'$ si l'on peut mesurer $q_{st}(\theta \to 0)$.

Nous avons reporté sur la figure IV.23 la variation de q_{st} en fonction du degré de recouvrement. Nous remarquons qu'elle passe de 4,6 Kcal.mole^{-1} à 5,5 Kcal.mole^{-1} lorsque θ varie de 2.10^{-3} à 2.10^{-1}. La valeur de q_{st} reste pratiquement constante et égale à 4,6 ± 0,2 Kcal.mole^{-1} lorsque θ varie entre 2.10^{-3} et 5.10^{-2}. Si l'on tient compte de la précision des mesures, il est difficile d'attribuer une signification quelconque à la diminution de q_{st} au voisinage de $\theta = 5.10^{-2}$. On peut donc déduire de nos mesures en utilisant la relation [IV.30] :

$$(u_i^\circ)' = -4,5 \text{ Kcal.mole}^{-1}$$

C'est une valeur sensiblement plus basse que celle attendue. Au paragraphe précédent, nous avions trouvé pour l'énergie de liaison d'un atome de xénon avec le cristal de graphite $u_i^\circ = -3,6$ Kcal.mole^{-1}. A notre avis, cela signifie qu'il existe sur la surface un petit nombre de sites préférentiels d'adsorption (défauts). A faible degré de recouvrement, le xénon les sature avant de s'adsorber sur des sites moins favorables d'énergie uniforme.

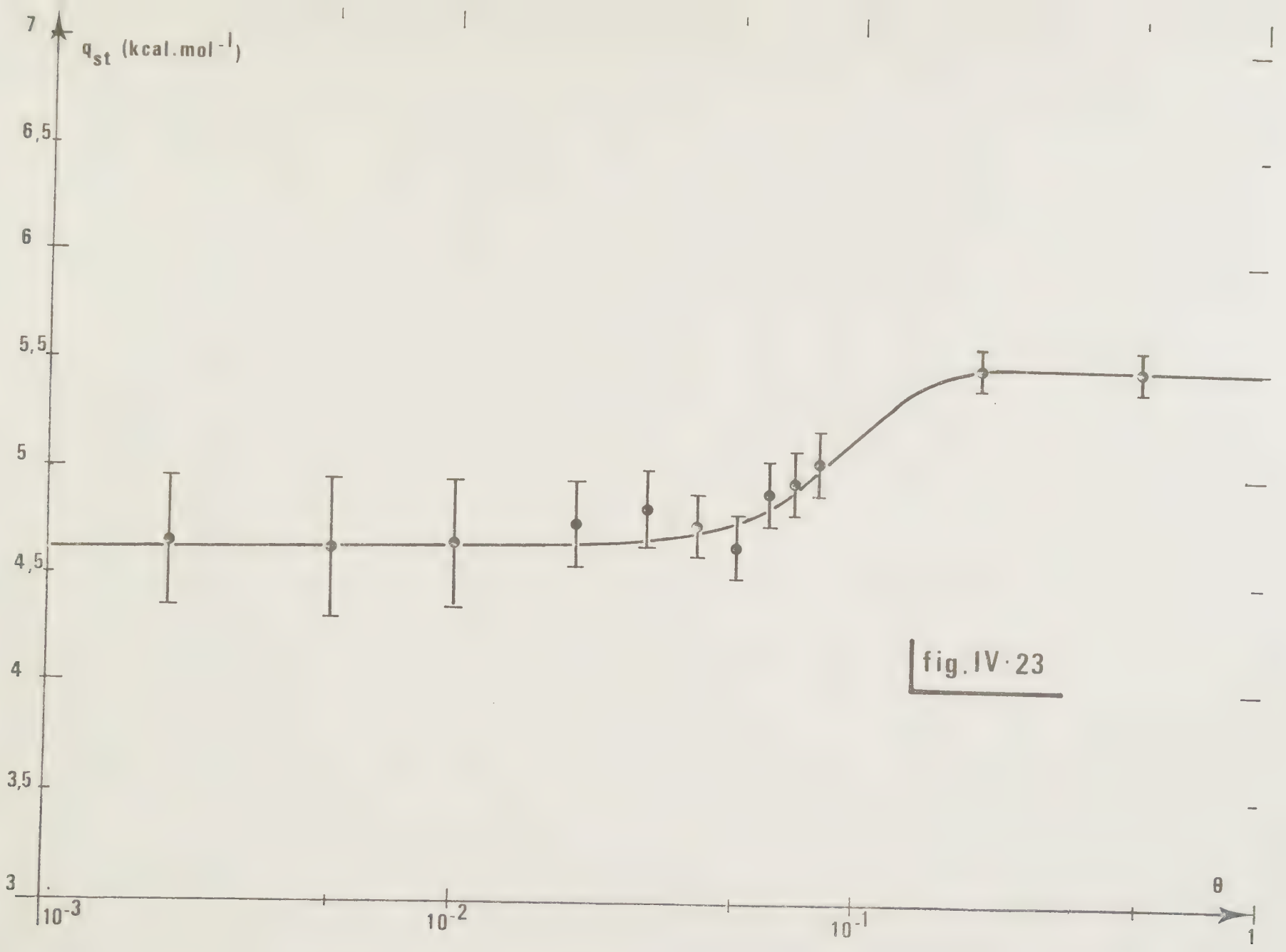


fig. IV · 23

IV - 2.5 - Chaleur et entropie de fusion bidimensionnelles du cristal 2D de xénon.

Par analogie avec le cas tridimensionnel, la chaleur de "fusion" du cristal de xénon 2D peut être définie par :

$$q_f^{(1)} = h_\ell^{(1)} - u^{(1)} \qquad [IV.31]$$

ou encore :

$$q_f^{(1)} = u_\ell^{(1)} - u^{(1)} \qquad [IV.32]$$

Dans ces expressions, $h^{(1)}$ et $u_\ell^{(1)}$ représentent l'enthalpie et l'énergie interne du xénon "liquide 2D" découvert par *THOMY et DUVAL* (15). Ces auteurs ont déterminé $h^{(g)} - u_\ell^{(1)}$:

$$h^{(g)} - u_\ell^{(1)} = 5,1 \text{ Kcal.mole}^{-1}$$

Nous avons vu plus haut que

$$h^{(g)} - u^{(1)} = 5,5 \text{ Kcal.mole}^{-1}$$

En combinant ces deux derniers résultats, nous obtenons

$$q_f^{(1)} = u_\ell^{(1)} - u^{(1)} = 0,4 \text{ Kcal.mole}^{-1}$$

Cette valeur nous semble raisonnable car la chaleur de fusion tridimensionnelle du xénon $q_f^{(\infty)}$ vaut 0,548 Kcal.mole^{-1} à 160 K (74). Il est normal que $q_f^{(1)} < q_f^{(\infty)}$ car dans le cristal 3D le nombre de liaisons entre atomes premiers voisins est le double de celui du cristal 2D.

L'entropie de "fusion" $\Delta s_f^{(1)}$ est la différence entre l'entropie de la couche "liquide-2D", $s_\ell^{(1)}$ et l'entropie du cristal 2D $s^{(1)}$ de xénon. Elle peut être déterminée de deux manières. D'une part, on sait que

$$s_f^{(1)} = s_\ell^{(1)} - s^{(1)} = \frac{h_\ell^{(1)} - h^{(1)}}{T} = \frac{u_\ell^{(1)} - u^{(1)}}{T} \qquad [IV.33]$$

D'après [IV.32]

$$\Delta s_f^{(1)} = \frac{q_f^{(1)}}{T} \simeq 4 \text{ cal.mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

D'autre part, on connaît les valeurs mesurées de $s_\ell^{(1)} - s^{(\infty)}$ (15) et l'on a :

$$s_\ell^{(1)} - s^{(\infty)} = 1,7 \text{ cal.mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

où $s^{(\infty)}$ est l'entropie du cristal 3D comme indiqué précédemment. Si nous combinons ce dernier résultat avec la relation [IV.22]

$$\Delta s_f^{(1)} = 3,7 \text{ cal.mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Les deux valeurs trouvées de l'entropie de "fusion" sont en accord raisonnable. De plus, leur ordre de grandeur est voisin de celui de l'entropie de fusion du cristal de xénon :

$$\Delta s_f^{(1)} = s_\ell^{(\infty)} = 3,4 \text{ cal.mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

IV - 2.1 - Conclusion et discussion

Après avoir caractérisé la surface de notre échantillon de graphite par D.E.L. et S.E.A., nous avons vu, dans la première partie de ce chapitre, que ces deux techniques permettaient d'une part d'étudier les isothermes d'adsorption du xénon, et d'autre part de connaître la position des atomes à la surface du cristal en première et deuxième couches.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons pu tirer de nos résultats expérimentaux différentes grandeurs énergétiques et entropiques 2D caractéristiques de la première couche de xénon. Ainsi, nous avons pu déterminer avec une précision de 2 % la chaleur de condensation $q_c^{(1)}$, ce qui nous a permis d'en déduire la valeur de l'énergie de liaison ε_0^1 d'un atome de xénon avec le cristal de graphite. Nous avons ensuite mesuré l'entropie d'adsorption Δs_a. Nous en avons déduit que l'entropie $s^{(1)}$ du cristal 2D de xénon était peu différente de celle $s^{(\infty)}$ du cristal massique. Nous avons déterminé $s^{(1)}$ avec une précision de l'ordre de 10 %.

Les résultats ci-dessus nous ont permis, combinés à ceux de [illegible], d'estimer l'ordre de grandeur de la chaleur et l'entropie de "fusion" du cristal 2D de xénon. Les valeurs trouvées ont un ordre de grandeur raisonnable lorsqu'on les compare à celles du cristal 3D

Nous avions émis un doute dans le paragraphe III.2.2 quant à la précision de nos mesures des pressions. De même, on peut se demander quel est l'écart entre la température mesurée et celle de la surface de l'échantillon. Si nous regardons la figure IV.21 , nous remarquons d'une part que notre droite de

transition "gaz 2D" ⇄ solide 2D passe très près du point triple 2D de *THOMY* et *DUVAL*. D'autre part, nos points expérimentaux correspondant à la formation de la deuxième couche de xénon sont pratiquement confondus avec la droite extrapolée de ces auteurs. Nous pensons que ceci est une confirmation à postériori de l'exactitude de nos mesures de p et de T.

Enfin, nous aborderons brièvement le problème des phases gazeuses et liquides 2D.

On peut admettre, comme nous l'avons déjà dit, qu'à faible taux de recouvrement les atomes sont mobiles sur la surface (0001) du graphite. La raison essentielle de cette mobilité est la très grande uniformité énergétique de cette surface et la très faible profondeur des puits de potentiel. Afin de rendre compte des phénomènes de condensation 2D et des isothermes à marche, de nombreux auteurs ont essayé de représenter l'équation d'état d'un tel gaz par une équation du type Van der Waals (80). Cependant, pour avoir un caractère de généralité, cette équation d'état devrait comporter un terme faisant intervenir l'interaction des atomes de l'adsorbat avec le substrat. Il est à peu près certain qu'en ce qui concerne l'adsorption du xénon sur le graphite ce terme d'interaction doit être négligeable. Néanmoins, même dans ce cas, le rapport des températures critiques bi et tridimensionnelles $\frac{T_c(2D)}{T_c(3D)}$ est plus faible que la valeur 0,5 déduite de l'équation de Van der Waals transposée au cas 2D(15).

En ce qui concerne la phase "liquide 2D" trouvée par *THOMY* et *DUVAL*, deux hypothèses sont à priori envisageables :

α) c'est une phase plus diluée que la phase solide 2D. Les atomes de xénon sont néanmoins immobiles, en épitaxie sur le graphite, mais dans une position différente de celle indiquée paragraphe IV.1.4.

β) c'est une phase plus diluée que la phase solide 2D. Les atomes de xénon sont mobiles sur la surface avec un ordre à courte distance. Elle est l'équivalent d'un liquide classique tridimensionnel.

Il est difficile, dans l'état actuel des expériences, de trancher pour l'une ou l'autre de ces deux hypothèses. Les expériences de D.E.L. sont limitées par la pression élevée (2.10^{-4} torr) de xénon correspondant au point triple 2D. *LANDER* et *MORRISSON* (5) ont signalé avoir obtenu dans certaines conditions des anneaux diffus dans le cas du xénon adsorbé sur le graphite (0001). Ces auteurs ont pensé que cela pouvait être dû à l'existence d'une phase liquide comportant en première approximation une structure compacte entre premiers voisins.

Des expériences de diffraction de neutrons pourraient peut-être nous renseigner sur la structure de cette phase liquide. De telles expériences ont déjà eu lieu dans le cas de l'azote adsorbée sur le graphite (0001) (81).

C'est pour ces différentes raisons que nous avons constamment nommé les phases liquide et gazeuse bidimensionnelles respectivement "gaz 2D" et "liquide 2D", de même que chaleur de "fusion" 2D et entropie de "fusion" 2D .

C H A P I T R E V

PROPRIETES VIBRATIONNELLES

DU CRISTAL 2D DE XENON

Nous allons, dans ce chapitre, présenter deux séries de mesures expérimentales sur les propriétés vibrationnelles du cristal 2D de xénon en épitaxie sur le graphite (0001). Ces mesures sont ensuite comparées à un calcul de dynamique de réseau basé sur un modèle théorique décrit dans le paragraphe V.2.1.

La première série de mesures concerne l'entropie d'adsorption et a déjà été exposée dans le paragraphe IV.2.2. Nous en rappellerons les résultats essentiels dans le paragraphe V.1.1.

La deuxième série de mesures décrite dans le paragraphe V.1.2. nous permet de déterminer l'amplitude quadratique moyenne de vibration des atomes de xénon dans le cristal 2D.

Nous donnerons à la fin du chapitre les conclusions que nous pouvons tirer des résultats expérimentaux et théoriques concernant les propriétés vibrationnelles de la monocouche de xénon adsorbée sur la face (0001) du graphite.

V - 1 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

V - 1.1 - Entropie d'adsorption

Les résultats expérimentaux concernant l'entropie d'adsorption ΔS_a ont été décrits dans le chapitre précédent où nous avons trouvé

$$\Delta S_a = - 2 \pm 1 \text{ cal.mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Nous avons vu, sur les isothermes de la figure IV.10, qu'une fois la monocouche de xénon solide formée, la quantité

adsorbée reste pratiquement constante lorsque la pression croît. Ceci nous conduit à penser qu'il existe peu de lacunes dans le cristal 2D ainsi formé. Son entropie de configuration est donc très faible. Seule, la partie vibrationnelle de l'entropie d'adsorption donne une contribution importante et c'est celle-ci que nous évaluerons à l'aide d'un modèle théorique simple dans le paragraphe V.II.1. Mais, dès à présent, les résultats expérimentaux nous conduisent à penser qu'il y a un léger blocage des vibrations des atomes de xénon adsorbés sur la face (0001) du graphite par rapport aux mêmes atomes dans un cristal massique de xénon.

V - 1.2 - Amplitude quadratique moyenne de vibration des atomes de xénon dans le cristal 2D

a) Position du problème.

Nous avons vu, paragraphe III.4, que l'application de la théorie cinématique à la détermination par D.E.L. de l'amplitude quadratique moyenne de vibration des atomes de surface d'un cristal $\langle u^2 \rangle$ conduisait à des difficultés d'interprétation. Cependant, *THEETEN* et al (82) ont proposé récemment une méthode permettant d'éliminer les difficultés provenant du comportement dynamique des faisceaux électroniques diffusés dans le cas d'une couche atomique adsorbée en épitaxie sur une surface cristalline. On mesure le comportement thermique des taches de surstructure dues à l'adsorbat pour certaines énergies du faisceau incident qui répondent au critère suivant : *il faut que les effets dynamiques dûs au support soient négligeables, c'est-à-dire que les faisceaux diffractés par celui-ci soient peu nombreux et possèdent une intensité très faible.* Cela revient à utiliser un faisceau incident de faible énergie qui donne des taches de surstructure plus intenses que celles provenant du substrat.

Le cas de la monocouche de xénon adsorbée sur le graphite (0001) est particulièrement favorable pour les raisons suivantes :

α) comme nous l'avons vu paragraphe IV.1.4, la première couche atomique condensée est en épitaxie sur le graphite ; elle possède une structure $\sqrt{3}.\sqrt{3}$ en D.E.L.

β) il existe une énergie des électrons incidents pour laquelle le critère de *THEETEN* et *al.* (82) est satisfait.

γ) le xénon est un des rares cristaux ayant un comportement cinématique en D.E.L., comme l'ont montré *IGNATIEV* et *al.* (25-27).

δ) un calcul de dynamique de réseau basé sur un modèle simple permet de déterminer $\langle u^2 \rangle$ et de le comparer à la valeur obtenue expérimentalement. On connaît, en effet, non seulement la position des atomes sur le support, mais également les constantes de force de rappel de ceux-ci.

b) Détermination expérimentale

Nous connaissons, grâce aux mesures du chapitre IV, les domaines de température et de pression où la première couche atomique de xénon adsorbée sur le graphite (0001) est stable. Nous avons fixé la pression de xénon à environ 1.10^{-8} torr et fait varier la température de 48 K à 74 K. Dès que la première couche atomique est condensée, les taches de surstructure $\sqrt{3}.\sqrt{3}$ apparaissent. Celles-ci sont visibles pour quatre énergies : 26, 35, 64 et 96 eV. Celles à 95 eV sortent à peine du fond continu.

fig. V·1

Nous faisons subir à la couche plusieurs recuits successifs entre 48°K et 74°K, de manière à ce que les mesures d'intensité soient reproductibles. L'intensité d'une tache de surstructure est mesurée par un télescope photométrique qui vise l'ensemble de la tache. On enregistre alors la variation de l'intensité diffractée en fonction de la température. Le fond continu est mesuré ou bien au voisinage de la tache, ou bien à la position de la tache avant l'adsorption de xénon. La valeur obtenue est la même dans les deux cas.

Il reste à faire le choix de l'énergie du faisceau diffracté telle que le critère de *THEETEN* s'applique.

Nous avons éliminé les faisceaux diffractés dont l'énergie est inférieure à 30 eV, car dans ce cas, leur comportement possède un caractère non cinématique (25, 27). A 35 eV, le diagramme de diffraction obtenu ne comporte que l'hexagone central des taches de surstructure, comme on peut le voir sur la figure V.1. L'étude du paragraphe IV.1.5 sur l'atténuation des électrons Auger provenant du graphite par la monocouche de xénon, nous permet de prévoir qu'à 35 eV les faisceaux diffractés par le graphite sont pratiquement inexistants. D'ailleurs, l'utilisation de la technique du champ retardé qui, en D.E.L., permet de voir les faisceaux diffractés qui en champ libre sont en dehors de l'écran, n'a pas permis d'obtenir les taches dues au substrat.

Ainsi, dans ce cas, le critère de *THEETEN* et *al.* (82) est satisfait : il n'y a pas (ou peu) de faisceaux rétrodiffusés par le support qui pourraient apporter une contribution de multidiffraction aux taches de surstructure. De plus, le xénon est connu pour induire en D.E.L. peu d'effets dynamiques au-dessus de 30 eV (25, 27). Nous pourrons donc analyser le comportement thermique des intensités diffractées par l'adsorbat à

l'aide de la théorie cinématique. Dans ce cas, l'intensité du faisceau diffracté qui est perturbée par l'agitation thermique répond à l'équation (35,92) :

$$\text{Log}\ \frac{I(T')}{I(T)} = \frac{16\pi^2 \cos 2\phi}{\lambda^2} \left[\langle u^2 \rangle_T - \langle u^2 \rangle_{T'} \right] \qquad [V.1]$$

où I(T) et I(T') sont respectivement les intensités aux températures T et T' ; $\langle u^2 \rangle_T$ et $\langle u^2 \rangle_{T'}$ sont respectivement les amplitudes quadratiques moyennes des atomes de xénon aux températures T et T' dans la direction du vecteur de diffusion ; 2ϕ est l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté ; λ est la longueur d'onde associée aux électrons incidents d'énergie E. Si E_p est l'énergie des électrons incidents à l'extérieur du cristal, et E_o le potentiel interne de celui-ci, on a

$$E = E_p + E_o$$

E_p est connu et correspond approximativement à l'énergie cinétique des électrons accélérés par la tension V de l'anode A_4 du canon à électrons. Par contre, $E_o = eV_o$ est particulièrement difficile à évaluer dans le cas d'une monocouche de xénon. *IGNATIEV* et al (25,27) ont montré que $V_o \simeq 10$ volts pour un cristal 3D de xénon. Dans le cas d'une monocouche adsorbée, V_o doit être différent. Afin d'estimer l'erreur commise dans la détermination des $\langle u^2 \rangle$ provenant de l'incertitude sur V_o, nous présenterons les résultats en prenant les deux cas extrêmes $V_o = 0$ et $V_o = 10$ volts.

La mesure est effectuée à incidence normale. La valeur de $\langle u^2 \rangle$ qui intervient dans l'équation [IV.1] correspond à une direction de vibration faisant un angle de 17° avec la normale à la surface, comme on peut le déduire d'après la géométrie du

diffracteur et du diagramme de D.E.L. Les expériences ont été reproduites plusieurs fois en augmentant et en diminuant la température sur divers cristaux 2D de xénon. La variation de l'intensité en fonction de la température est parfaitement réversible au cours d'une même expérience.

Nous avons représenté sur la figure V.2 les valeurs obtenues de $\Delta\langle u^2\rangle_T = \langle u^2\rangle_T - \langle u^2\rangle_{48°K}$ sous la forme de deux faisceaux. Ils représentent la dispersion des points expérimentaux en prenant, dans ce cas, 95 % comme limite de confiance. Ces deux faisceaux correspondent aux résultats bruts ($E = E_p$) et aux résultats corrigés du potentiel interne de 10 eV du cristal massique de xénon. Les droites en pointillés représentent les valeurs moyennes correspondant à chacun des deux cas. Nous pensons que la variation exacte de $\Delta\langle u^2\rangle_T$ doit se situer entre les deux. Sur la même figure, nous avons tracé en traits pleins les résultats d'un calcul théorique à l'aide de deux types de potentiels 1N et AN dont nous reparlerons au paragraphe suivant.

Nous avons également effectué des mesures sur les taches de diffraction correspondant à une énergie de 64 eV. Elles donnent des résultats comparables à ceux de la figure V.2 obtenus avec les taches à 35 eV.

c) Conclusion

Les résultats précédents nous conduisent aux conclusions suivantes :

α) les amplitudes quadratiques moyennes de vibration $\langle u^2\rangle_{Xe}$ des atomes de xénon adsorbés sur le graphite (0001) sont

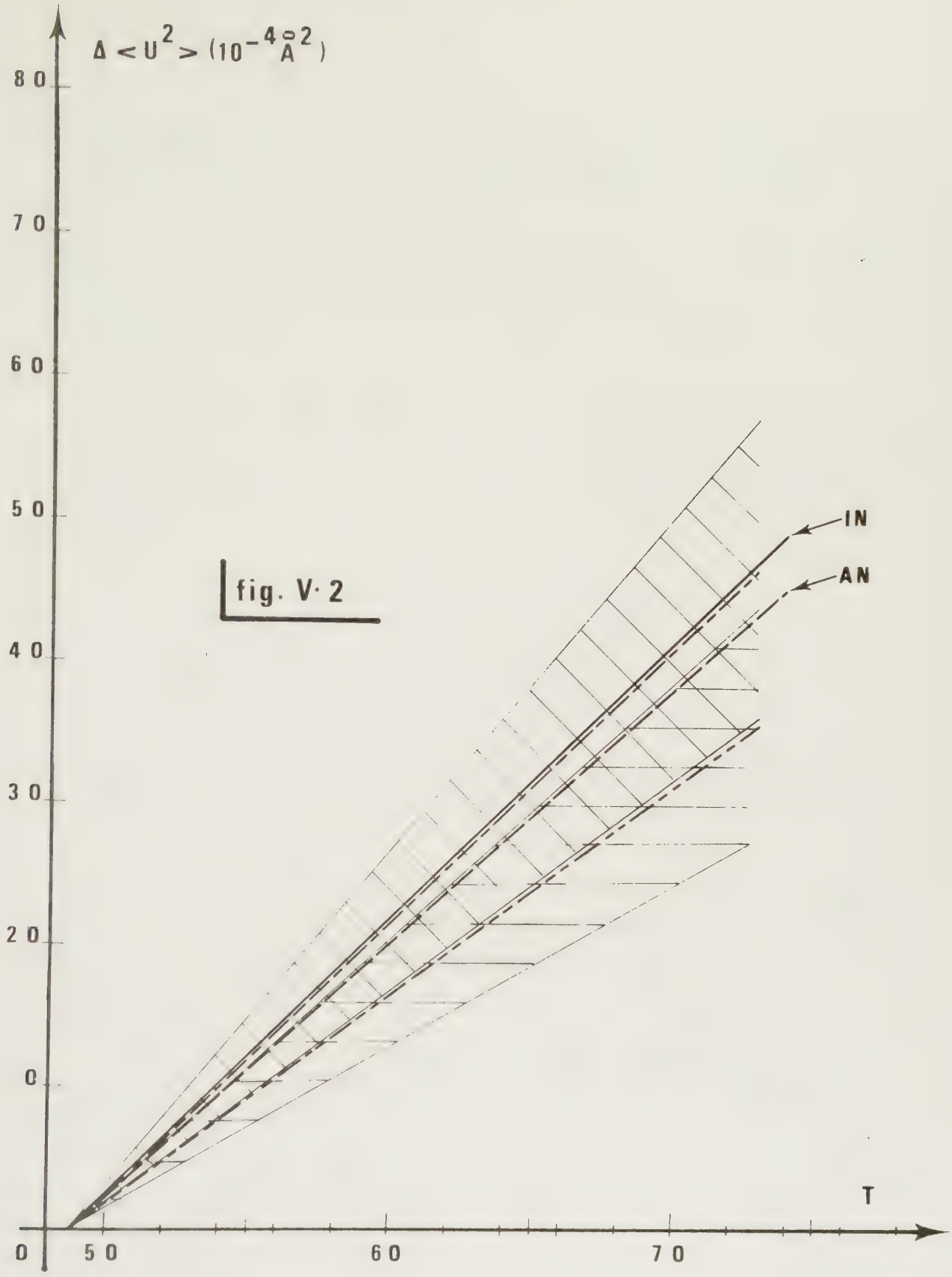


fig. V·2

nettement plus élevées que celles $\langle u^2 \rangle_{Gr}^{S}$ des atomes de surface du graphite dans la direction [0001] (64,65). Le rapport $\frac{\langle u^2 \rangle_{Xe}}{\langle u^2 \rangle_{Gr}^{S}}$ est de l'ordre de 5 à 100°K. Ainsi, les atomes de xénon "voient" un support de graphite pratiquement "gelé" du point de vue vibrationnel.

β) les $\langle u^2 \rangle_{Xe}$ des atomes de xénon adsorbés sur le graphite (0001) sont sensiblement plus faibles que celles $\langle u^2 \rangle_{\perp}^{S}$ de surface (111) ou de volume $\langle u^2 \rangle^{V}$ d'un cristal de xénon (39,41,83).

A T = 50°K, nous avons les rapports :

$$\frac{\langle u^2 \rangle^{V}}{\langle u^2 \rangle_{Xe}} \simeq 2 \quad \text{et} \quad \frac{\langle u^2 \rangle_{\perp}^{S}}{\langle u^2 \rangle_{Xe}} \simeq 4,5$$

le signe $\perp$ indique une direction de vibration perpendiculaire au plan du cristal 2D de xénon.

Cela confirme le bloquage partiel des vibrations des atomes de l'adsorbat déjà mis en évidence lors de la mesure de l'entropie d'adsorption (paragraphe V.1.1.).

γ) En prenant un certain nombre de précautions, il est possible d'exploiter simplement les résultats donnés par la D.E.L. La dépendance thermique des taches de surstructure étant nettement différente de celle des taches ordinaires de substrat, cela nous permet de penser que les résultats obtenus sont significatifs et représentent bien les amplitudes quadratiques moyennes des atomes de l'adsorbat.

V - 2 - MODELE THEORIQUE

V - 2.1 - Description du modèle

Nous avons vu au paragraphe IV.1.4 que la monocouche de xénon adsorbée sur la face (0001) du graphite a une structure $\sqrt{3}.\sqrt{3}$. Sur la figure IV.17, nous avons représenté cette structure : les atomes de xénon occupent des sites localisés aux creux de potentiel formés par six atomes de carbone.

Nous utilisons comme type de potentiel d'interaction entre atomes de xénon et entre atomes de xénon et de carbone, un potentiel de Mie-Lennard-Jones en 6,12.

$$U(r) = \varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - 2 \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6} \right] \qquad [V.2]$$

r est la distance entre atomes.
σ est la distance d'équilibre entre paires.
- ε est l'énergie correspondant à $r = \sigma$.

C'est un potentiel simple, qui décrit d'une manière assez satisfaisante ces interactions (18,84). Les paramètres ε_{Xe-Xe} et σ_{Xe-Xe} du potentiel d'interaction xénon-xénon sont donnés par *HORTON* (84) pour deux types de potentiel : l'un est nommé 1N et ne tient compte que de l'interaction entre premiers voisins; l'autre est nommé AN et tient compte de l'interaction entre tous les voisins. Il est impossible d'affirmer, à priori, lequel des deux types de potentiel décrit le mieux les interactions entre atomes. C'est pour cette raison que nous donnerons les résultats des calculs faits avec ces deux potentiels.

En ce qui concerne les paramètres ε_{Xe-C} et σ_{Xe-C} du potentiel d'interaction xénon-graphite, aucune détermination phénoménologique n'existe. Nous appliquerons comme *PRICE* (18) la règle des moyennes qui est couramment admise :

$$\varepsilon_{Xe-C} = (\varepsilon_{Xe} \cdot \varepsilon_{C})^{\frac{1}{2}} \quad \text{et} \quad \sigma_{Xe-C} = \frac{\sigma_{Xe} + \sigma_{C}}{2}$$

Le tableau V.1 donne les valeurs de ces paramètres dans le cas des potentiels 1N ou AN xénon-xénon de *HORTON* (84). Dans le même tableau sont données les distances r^a entre atomes xénon-xénon ou xénon-carbone premiers voisins dans la monocouche adsorbée (18), ainsi que la distance $r°$ entre atomes premiers voisins dans le cristal de xénon (85).

TABLEAU V.1

	$\varepsilon_{cal.noble}$	r(Å)	r^a(Å)	r°(Å)
Xe-Xe(1N)	660	4,318	4,26	4,41
Xe-Xe(AN)	460	4,446	4,26	4,41
Xe-c (1N)	188	4,09		
Xe-c (AN)	150	4,15	3,32	

Pour simplifier nos calculs, nous nous plaçons dans l'approximation des forces centrales limitées aux atomes premiers voisins et dans l'approximation harmonique. Nous repérons le mouvement des atomes dans un système d'axes X,Y,Z tels que X et Y soient parallèles au plan (0001) et Z perpendiculaire à ce plan. La position des atomes, ainsi que les axes de référence, sont représentés sur la figure V.3. Un atome de xénon (Xe_o) a six atomes de carbone premiers voisins (C_1 à C_6) et six atomes de xénon premiers voisins (Xe_1 à Xe_6).

Afin de décrire les interactions entre atomes d'un cristal dans le cadre d'une dynamique du réseau de Born, il est nécessaire de calculer la matrice dynamique du cristal (86). Celle-ci a été calculée par *J.P. COULOMB* (93) pour un atome de volume et de surface (111) d'un cristal de xénon, ainsi que pour un atome de xénon appartenant à une monocouche adsorbée sur la face (0001) d'un cristal de graphite.

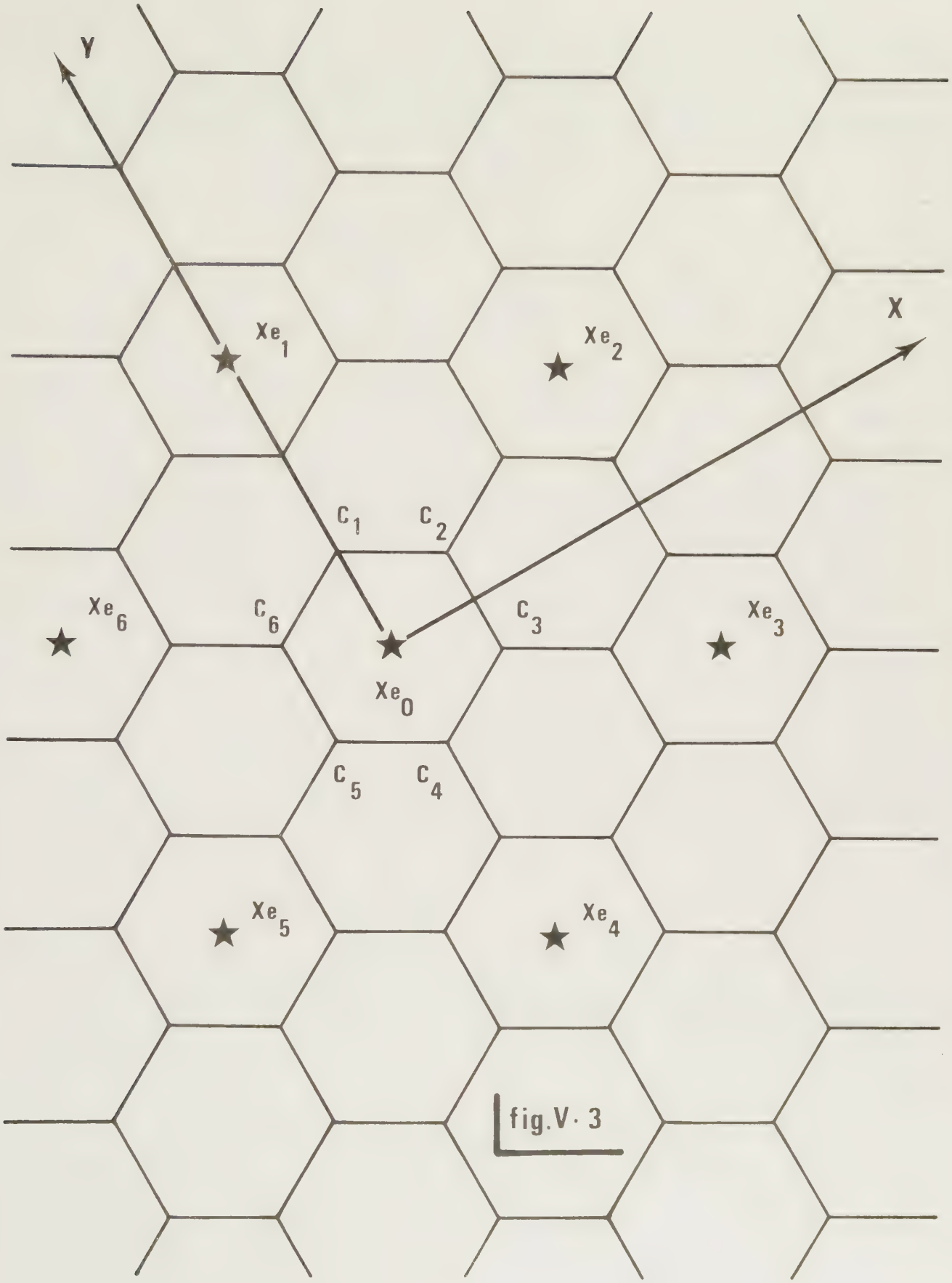


fig.V·3

Nous allons voir à présent comment utiliser ce modèle pour le calcul de l'entropie d'adsorption ΔS_a et de l'amplitude quadratique moyenne d'un atome de xénon adsorbé sur le graphite (0001).

Calcul de l'entropie d'adsorption (87)

Nous avons vu, paragraphe IV.2.2, que l'entropie d'adsorption ΔS_a de la monocouche de xénon est la différence entre l'entropie du cristal 2D d'adsorbat et l'entropie du cristal 3D d'adsorbat. *DOBRZYNSKI* et al (88,89) ont montré, dans le cas des cristaux cubiques simples, que le calcul de la partie vibrationnelle de cette entropie ne présentait, en principe, aucune difficulté. Pour une température supérieure à la température de Debye de l'adsorbat et dans l'approximation d'Einstein, on a l'équation :

$$\frac{-S_a}{k} = \frac{1}{2} (\mathrm{Tr\ Log}\ d_a - \mathrm{Tr\ Log}\ d) \qquad [V.3]$$

k est la constante de Boltzmann ; d_a et d représentent les parties diagonales des matrices dynamiques associées respectivement à un atome du cristal 2D adsorbé et à un atome du cristal 3D d'adsorbat.

Calcul de d_a

Avec le modèle décrit au paragraphe précédent, la matrice dynamique partielle décrivant l'interaction d'un atome de xénon avec l'atome de carbone premier voisin C_1 (figure V.3) situé dans le plan Y,Z s'écrit :

$$D_{Xe-C_1} = -\frac{1}{\sqrt{M}} \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \phi_{YY}(Xe-C_1) & \phi_{YZ}(Xe-C_1) \\ 0 & \phi_{ZY}(Xe-C_1) & \phi_{ZZ}(Xe-C_1) \end{vmatrix} \qquad [V.4]$$

où M désigne la masse d'un atome de xénon et m la masse d'un atome de carbone. Les $\phi_{\alpha\beta}(Xe - C_1)$ sont les constantes de force, reliées à la dérivée seconde de l'énergie potentielle par rapport aux coordonnées relatives Xe - C_1 à l'équilibre (86).

Les matrices dynamiques partielles décrivant les interactions du xénon avec les cinq autres atomes de carbone premiers voisins C_n (n = 2,3,4,5,6) sont obtenus à partir de D_{Xe-C_1} par la relation :

$$D_{Xe-C_n} = R_n \, D_{Xe-C_1} \, R_n^t \qquad [V.5]$$

où R_n estla matrice représentant la rotation autour de l'axe Z qui fait passer de C_1 à C_n ; R_n^t est la transposée de R_n.

L'élément de matrice dynamique décrivant l'interaction d'un atome de xénon Xe_o avec son premier voisin Xe_1 situé sur l'axe y, dans la monocouche de xénon adsorbée s'écrit :

$$D^a_{Xe_o - Xe_1} = -\frac{1}{M} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \phi^a_{yy}(Xe_o - Xe_1) & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \qquad [V.6]$$

Les autres éléments de matrice $D^a_{Xe_o - Xe_1}$ sont obtenus à partir de $D^a_{Xe_o - Xe_1}$ par une relation du même type que la relation [V.5] .
L'indice a réfère à l'état adsorbé du xénon.

Nous sommes, à présent, en mesure de calculer la partie diagonale de la matrice dynamique décrivant l'interaction d'un atome de xénon adsorbé avec ses premiers voisins C et Xe au moyen de l'égalité suivante :

$$d_a = -\left[\sum_{n=1}^{6} D^a_{Xe_o - Xe_n} + \frac{1}{M}\sum_{n=1}^{6} (\sqrt{Mm})\, D_{Xe} - C_n\right] \qquad [V.7]$$

d_a est une matrice dynamique dont les éléments sont :

$$d_a{}^{xx} = d_a{}^{yy} = \left(\frac{3}{M}\right)\left[\phi_{yy}(Xe_o - C_1) + \phi^a_{yy}(Xe_o - Xe_1)\right] \qquad [V.8]$$

$$d_a{}^{zz} = \left(\frac{6}{M}\right)\phi_{zz}\,(Xe_o - C_1) \qquad [V.9]$$

L'expression [V.8] signifie que, dans l'approximation d'Einstein, les vibrations des atomes de xénon parallèlement à la surface sont isotropes.

b' Calcul de d.

Un atome de volume d'un cristal de xénon possède douze premiers voisins. Dans ce cas, l'expression de la partie diagonale d de la matrice dynamique décrivant ces douze interactions est donnée par exemple par *P. MASRI* (91) :

$$d^{xx} = d^{yy} = d^{zz} = \left(\frac{4}{M}\right)\phi_{yy}(Xe\text{-}Xe) \qquad [V.10]$$

Ces égalités expriment l'isotropie des vibrations volumiques d'un atome de xénon.

c) Calcul des constantes de force.

Après dérivation convenable du potentiel donné par l'expression [V.2] , nous avons trouvé les valeurs des constantes de force qui sont consignées dans le tableau V.2 pour les 2 cas IN et AN cités au paragraphe précédent.

- Tableau V.2 -

Type de potentiel	ϕ_{yy}(Xe-Xe) (dyne.cm^{-1})	ϕ^{a}_{yy}(Xe-Xe) (dyne.cm^{-1})	ϕ_{yy}(Xe-C) (dyne.cm^{-1})	ϕ_{zz}(Xe-C) (dyne.cm^{-1})
LN	$1,11.10^{3}$	2,36	$1,38.10^{2}$	1,14
AN	$1,37.10^{3}$	$2,69.10^{3}$	$1,34.10^{2}$	$1,25.10^{3}$

On remarque que la constante de force entre deux atomes de xénon dans la monocouche est environ deux fois plus grande que celle entre deux atomes d'un cristal de xénon. Ceci rend compte du fait que dans le modèle choisi, le réseau de xénon est contracté d'environ 3% par rapport au réseau deu plan (111) de xénon.

d) Calcul de l'entropie d'adsorption.

L'expression de l'entropie d'adsorption du xénon sur la face (0001) du graphite dans l'approximation d'Einstein et des hautes températures est alors calculée à l'aide de la relation [V.3] en utilisant les expressions [V.8] à [V.10] . Nous séparons les contributions des vibrations parallèles à la face (0001) (plan XY) et perpendiculaires à cette face (axe Z).

$$\Delta S_a = \Delta S_{a\perp} + \Delta S_{a//} \qquad [V.11]$$

où l'on a :

$$\frac{\Delta S_{a\perp}}{k} = -\frac{1}{2}\{\mathrm{Log}\left[6\ \phi_{zz}(\mathrm{Xe\text{-}C})\right] - \mathrm{Log}\left[4\ \phi_{yy}(\mathrm{Xe\text{-}Xe})\right]\} \qquad [V.12]$$

$$\frac{\Delta S_{a_{//}}}{k} = - \text{Log} \{3 \left[\phi_{yy}(Xe\text{-}C) + \phi^{a}_{yy}(Xe\text{-}Xe)\right]\} + \text{Log}\left[4\phi_{yy}(Xe\text{-}Xe)\right] \quad [V.13]$$

En utilisant les constantes de forces données dans le tableau V.2, on trouve les résultats consignés dans le tableau V.3.

TABLEAU V.3 -

potentiel	$\Delta S_{a_\perp}$ (cal.mole^{-1}.K^{-1})	$\Delta S_{a_{//}}$ (cal.mole^{-1}.K^{-1})	ΔS_a (cal.mole^{-1}.K^{-1})
1N	-0,12	-1,04	-1,16
AN	-0,31	-0,87	-1,18

Les tableaux V.2. et V.3. montrent qu'il n'y a pas de différence significative entre les potentiels 1N et AN pour la détermination des constantes de force entre atomes et pour le calcul de l'entropie d'adsorption.

Du calcul précédent, nous pouvons conclure, dans le cadre du modèle proposé :

α) que la contribution à l'entropie d'adsorption des vibrations des atomes de xénon parallèles à la face (0001) du graphite est importante et sensiblement supérieure à la contribution des vibrations perpendiculaires.

β) que les contributions des vibrations parallèles et perpendiculaires à cette face sont négatives ; ceci confirme les résultats expérimentaux et montre que les vibrations des atomes de xénon adsorbés en monocouche sur le graphite (0001) sont partiellement bloquées par rapport à celles des atomes d'un cristal 3D.

γ) L'accord entre la mesure expérimentale $\Delta S_a = -2$ cal. $mole^{-1}.K^{-1}$ et les valeurs théoriques du tableau V.3. est assez bon quant au signe et l'ordre de grandeur. Cet accord semi-quantitatif entre résultats théoriques et expérimentaux est analogue à celui obtenu par *DOBRZYNSKI* et *FRIEDEL* (88) dans leur calcul de l'entropie de surface des métaux.

V - 2.3 - Calcul des amplitudes quadratiques moyennes des vibrations des atomes de xénon du cristal 2D (90).

Le calcul des amplitudes quadratiques moyennes des vibrations atomiques est maintenant classique. Il nécessite, comme dans le calcul précédent, la connaissance de la matrice dynamique D du cristal. En général, ce calcul consiste à déterminer, dans une étape intermédiaire, les valeurs propres de la matrice dynamique. Cela entraîne un calcul machine assez long. *MASRI* (92) a proposé une méthode de développement de la matrice dynamique au voisinage de sa partie diagonale, qui permet un calcul analytique beaucoup plus court. On trouvera le calcul détaillé dans la référence (93). Schématiquement, nous avons :

$$\langle u^2 \rangle = \langle u^2 \rangle_E + \langle u^2 \rangle_2 + \langle u^2 \rangle_4 + \ldots \qquad [V.14]$$

où $\langle u^2 \rangle$ représente le développement quadratique moyen dans l'approximation d'Einstein et les autres termes les corrections d'ordre 2,4...

Le calcul des $\langle u^2 \rangle$ a été effectué pour les directions perpendiculaires ($\perp$) et parallèles ($/\!/$) au plan de la couche de xénon. La convergence de l'équation [V.14] est très bonne pour $\langle u^2 \rangle_\perp$. On a dans ce cas $\frac{\langle u^2 \rangle_{\perp 2}}{\langle u^2 \rangle_{\perp E}} \simeq 0{,}7$ %. Elle est plus lente pour $\langle u^2 \rangle_{/\!/}$ car on a $\frac{\langle u^2 \rangle_{/\!/ 2}}{\langle u^2 \rangle_{/\!/ E}} \simeq 30$ % et $\frac{\langle u^2 \rangle_{/\!/ 4}}{\langle u^2 \rangle_{/\!/ E}} \simeq 9$ %

Les résultats du calcul sont représentés sur la figure V.4. Sur cette figure, nous avons tracé pour chaque direction $\perp$ ou $//$ l'amplitude quadratique moyenne des vibrations atomiques calculée avec les deux potentiels IN et AN. On remarque que les deux potentiels donnent des résultats voisins et que $\langle u^2 \rangle_{//}$ est supérieur à $\langle u^2 \rangle_{\perp}$. Nous avons, à partir de ces résultats, calculé $\langle u^2 \rangle$ dans une direction faisant un angle de 17° avec la normale à (0001). La valeur de $\langle u^2 \rangle$ (T) - $\langle u^2 \rangle$ (48°K) = $\Delta \langle u^2 \rangle$ pour cette direction est reportée sur la figure V.3 dans le cas des deux potentiels IN et AN. Sur cette même figure sont représentés, comme nous l'avons vu paragraphe V.1.2, nos résultats expérimentaux. Nous pouvons remarquer que nos courbes théoriques sont en accord raisonnable avec les mesures expérimentales dans la limite de la dispersion des points expérimentaux.

Ces résultats permettent de tirer plusieurs conclusions concernant les vibrations des atomes de xénon adsorbés en épitaxie sur le graphite :

α) Les amplitudes quadratiques moyennes des vibrations des atomes du cristal de xénon 2D sont sensiblement plus faibles que celles, reportées sur la figure V.4 des atomes du volume ou de la surface (111) de xénon (41, 83). Cela est en accord avec le fait que les constantes de force ainsi que l'énergie de liaison xénon-graphite sont plus importantes que ces mêmes grandeurs associées au couple xénon-xénon dans le cristal 3D.

β) Le modèle décrivant les propriétés vibrationnelles moyennes du xénon en épitaxie sur le graphite est réaliste et représente une approximation raisonnable.

V - 3 - DISCUSSION ET CONCLUSION SUR LES PROPRIETES VIBRATIONNELLES DU CRISTAL 2D DE XENON.

L'accord semi-quantitatif entre nos résultats expérimentaux

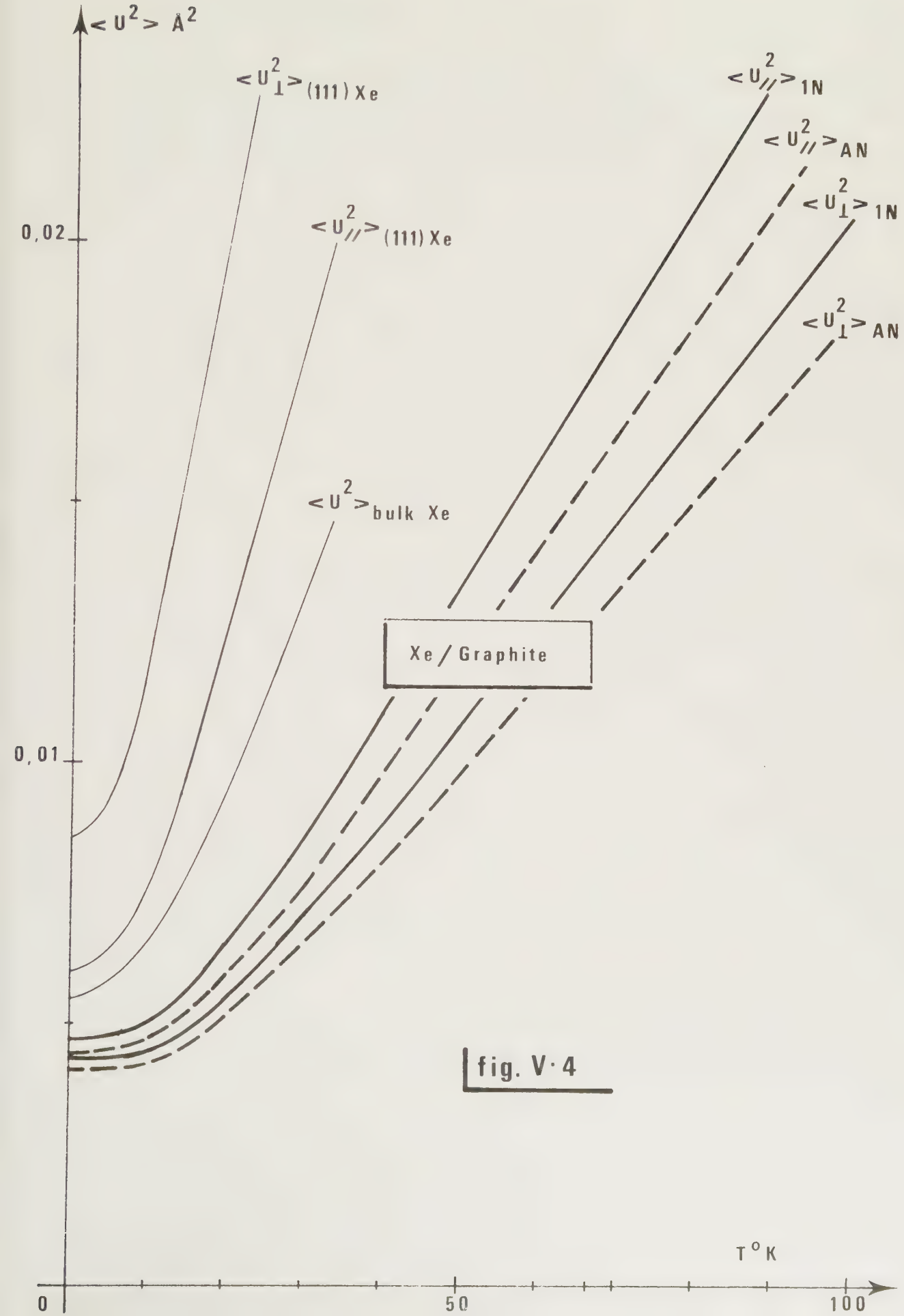

$\langle u^2 \rangle$ Å^2
$\langle u^2_{\perp} \rangle_{(111)\,Xe}$
$\langle u^2_{//} \rangle_{(111)\,Xe}$
$\langle u^2 \rangle_{bulk\ Xe}$
$\langle u^2_{//} \rangle_{1N}$
$\langle u^2_{//} \rangle_{AN}$
$\langle u^2_{\perp} \rangle_{1N}$
$\langle u^2_{\perp} \rangle_{AN}$
Xe / Graphite
0,02
0,01
T°K
0
50
100

fig. V·4

et les calculs effectués à partir de notre modèle théorique est une confirmation à postériori de la validité de ce modèle. En particulier, on peut en déduire que le potentiel de Mie-Lennard-Jones en 6, 12 est suffisant pour donner l'ordre de grandeur des propriétés vibrationnelles d'une monocouche adsorbée donc des constantes de force entre atomes. Ce résultat est important car un tel potentiel est d'un emploi très commode et se prête très bien à des calculs tels que ceux du paragraphe V.2.

Nous avions indiqué au paragraphe IV.1.4, que lors de la formation de la première couche les atomes de xénon pouvaient être délocalisés avec un désaccord paramétrique de 5% environ par rapport au réseau du plan (0001) de graphite. Si tel était le cas, les résultats de nos calculs devraient certainement être modifiés car notre modèle suppose la localisation des atomes de xénon aux centres des hexagones formés par six atomes de carbone.

Cependant, l'accord entre nos calculs et les résultats expérimentaux aussi bien pour l'entropie d'adsorption que pour les amplitudes quadratiques moyennes de vibration, nous permettent d'envisager les deux possibilités suivantes :

α) les atomes du cristal 2D sont localisés et notre modèle s'applique,

β) les atomes du cristal 2D sont délocalisés, notre modèle donne alors une représentation approchée moins bonne que dans le cas précédent. Mais cependant, la délocalisation n'entraîne pas une modification importante des valeurs de l'entropie d'adsorption et de l'amplitude quadratique moyenne de vibration des atomes du cristal 2D

En conclusion, les résultats expérimentaux et théoriques sur l'étude des propriétés vibrationnelles de la monocouche de

xénon adsorbéesur le graphite (0001) montrent qu'il y a un bloquage partiel des vibrations des atomes par rapport à un cristal de xénon tridimensionnel.

Le modèle théorique proposé est réaliste et représente une approximation raisonnable. Il peut être généralisé pour l'étude d'autres propriétés vibrationnelles, comme par exemple, la chaleur spécifique de la monocouche solide de xénon. Il peut également servir à déterminer ces mêmes grandeurs pour d'autres gaz-rares.

C H A P I T R E VI

CINETIQUE DE CROISSANCE DU CRISTAL 2D DE XENON

Dans ce dernier chapitre, nous allons montrer qu'il est possible d'étudier la cinétique de croissance de la monocouche solide de xénon adsorbée sur la face (0001) du graphite par S.E.A. (102). Nous avons pensé que l'étude de la cinétique de croissance de ce cristal 2D en fonction de la sursaturation, $\frac{p - p^{(1)}}{p^{(1)}} = \frac{\Delta p}{p^{(1)}}$ où $p^{(1)}$ est la pression de formation de la première couche à T fixée, pouvait apporter une meilleure compréhension des phénomènes de croissance cristalline sur support en général. Quelques expériences ont été réalisées en spectrométrie de masse afin de mettre en évidence les stades précurseurs à la germination bidimensionnelle sur support. Ainsi, *HUDSON* et al. (96-99), puis *NGUYEN* (99) ont analysé par cette technique la cinétique d'adsorption d'atomes métalliques sur substrats métalliques (Cd/w) ou semi-conducteurs (In/Si). On peut, à partir de leurs résultats, avoir accès à l'énergie d'activation d'adsorption et de désorption, ainsi qu'à la sursaturation critique nécessaire pour former un germe 3D.

Cependant, à notre connaissance, aucun travail expérimental n'a été publié sur la cinétique de croissance bidimensionnelle sur support étranger.

VI - 1 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Comme nous l'avons déjà signalé au paragraphe III.5, la S.E.A. est une méthode rapide d'analyse des surfaces. Nous l'avons utilisée ici pour mesurer la quantité de xénon adsorbée en fonction du temps pour différentes valeurs de la sursaturation. Les expériences ont été effectuées pour deux températures différentes 75°K et 76°K. L'appareillage utilisé ne nous a pas permis

de réaliser l'étude pour des températures supérieures à cause des difficultés de pompage du xénon entre chaque expérience. Pour les températures inférieures à 75°K, les mesures sont également difficiles à cause de la cinétique trop lente (quelques heures).

Nous avons procédé de la manière suivante. La pression $p^{(1)}$ d'équilibre entre le cristal 2D et le gaz 3D d'adsorbat est connu pour chaque température grâce à la droite de transition gaz 2D $\rightleftarrows$ solide 2D de la figure IV.21. La température du substrat étant fixée à la valeur T, nous introduisons une pression de xénon légèrement inférieure à la valeur $p^{(1)}$ correspondant à cette température T. Nous calons notre spectromètre Auger sur le maximum du pic xénon à 40 eV. Le signal Auger est envoyé vers un enregistreur x,t. Nous introduisons rapidement (1 seconde) une pression p de xénon et enregistrons la hauteur du pic Auger en fonction du temps. Nous recommençons ensuite l'expérience dans les mêmes conditions, mais pour le minimum du pic. Nous sommes alors en mesure de tracer la hauteur pic à pic de la transition Auger à 40 eV en fonction de la sursaturation $\frac{\Delta p}{p^{(1)}}$.

Les résultats obtenus sont représentés sur les figures VI.1 et VI.2. Les courbes commencent à $\theta \simeq 0{,}2$ pour $t = 0$, car avant la formation de la monocouche solide la quantité de xénon adsorbée n'est jamais nulle. Cette quantité adsorbée dépend de la qualité de l'échantillon de graphite utilisé,comme nous l'avons signalé au paragraphe IV.1.3. Nous remarquons que ces courbes $\theta = f(t)$ présentent une partie linéaire jusqu'à $\theta \simeq 0{,}9$, puis tendent vers $\theta = 1$ quand t croît. La reproductibilité des résultats est bonne comme le montrent les courbes 4 et 5, 7 et 8 de la figure VI.2 tracées à plusieurs jours d'intervalle pour la même sursaturation. De même, sur la figure VI.1, la courbe 1 correspond en réalité à deux mesures faites à des moments différents. Il est impossible, dans ce cas, de distinguer une différence entre ces deux mesures.

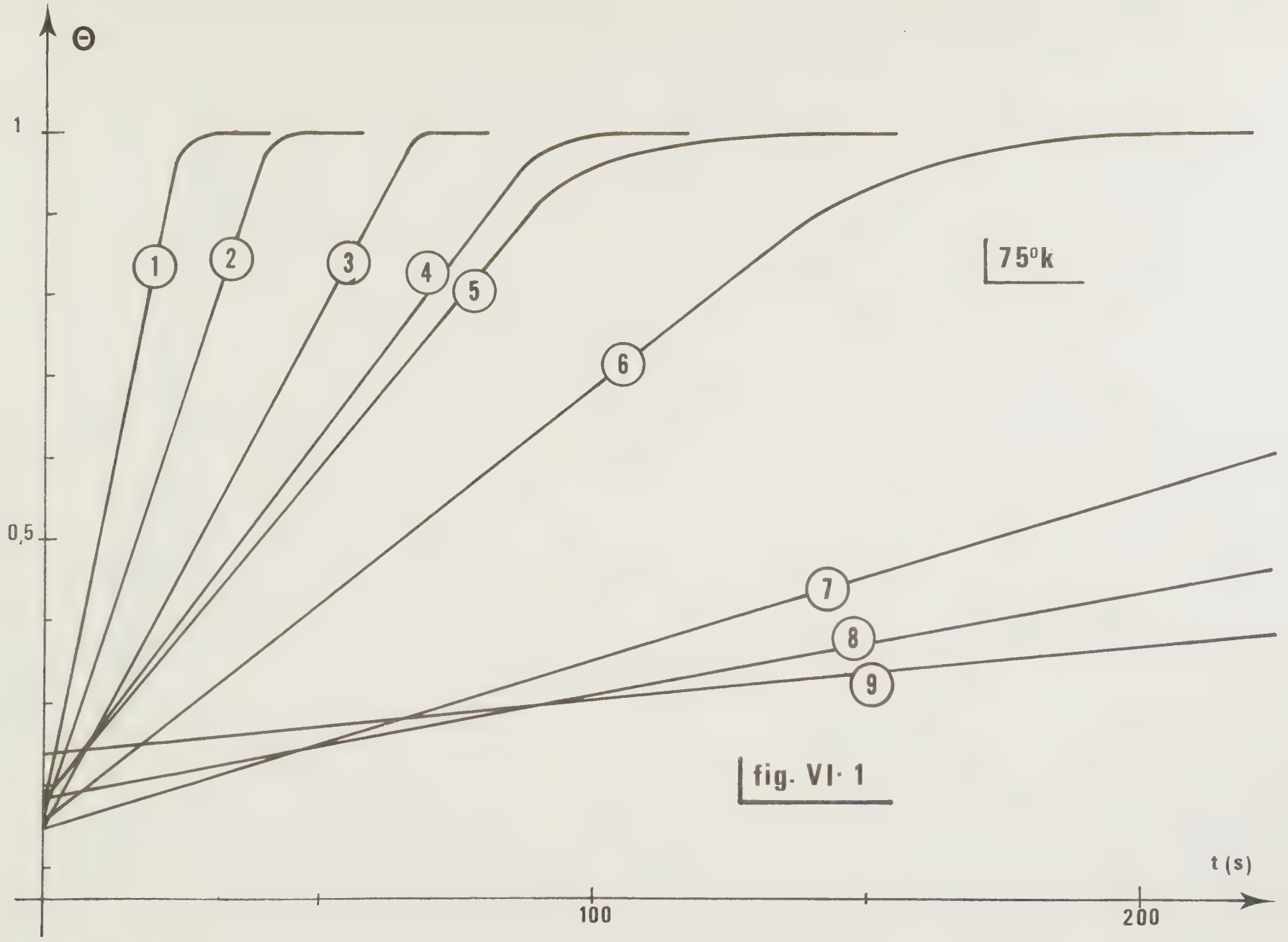


fig. VI· 1

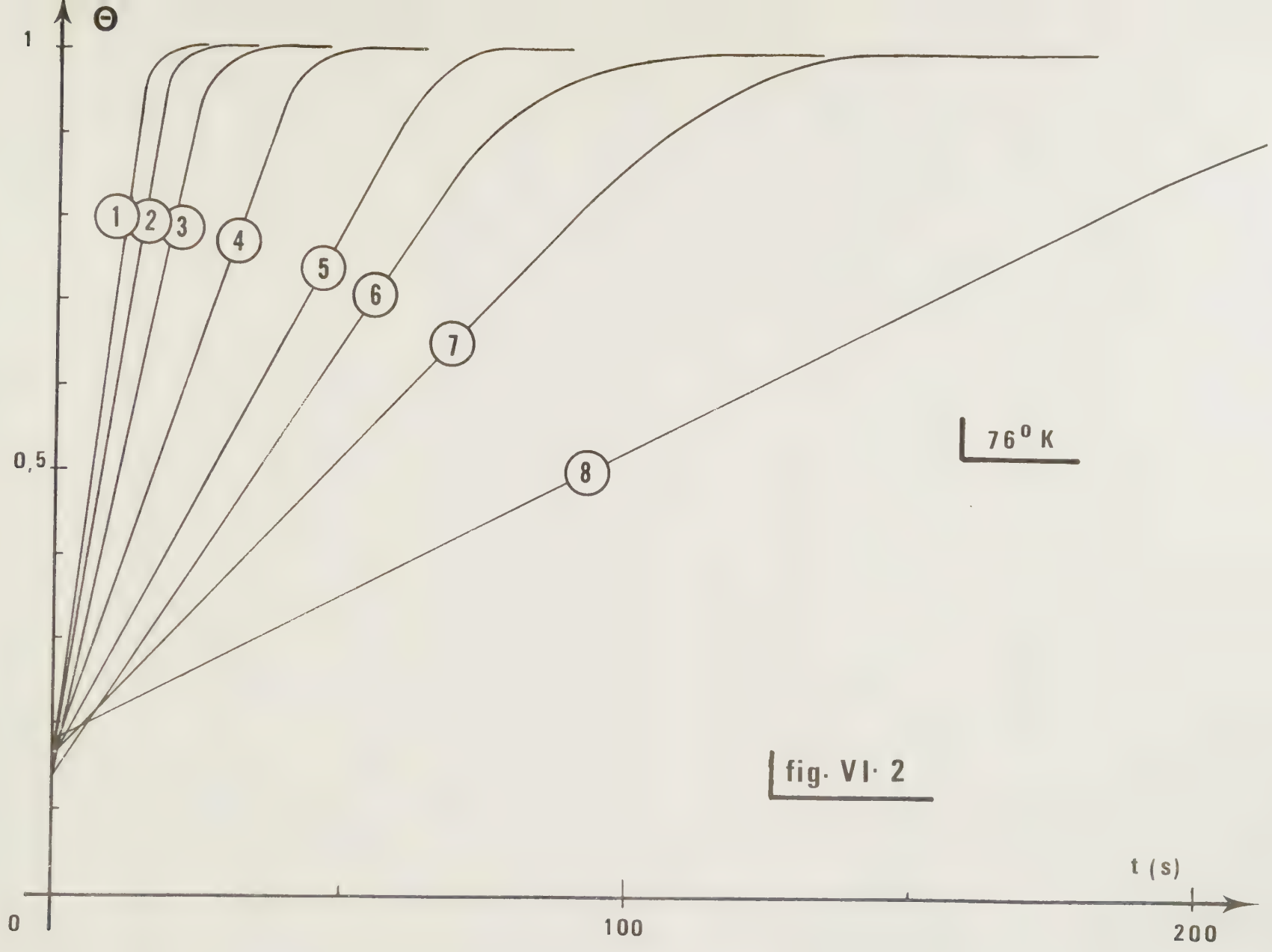


fig. VI· 2

Sur la figure VI.3, nous avons tracé à partir des résultats précédents, la vitesse de croissance $\frac{d\theta}{dt}$ du cristal 2D en fonction de la sursaturation pour $\theta < 0,9$. Nous remarquons que l'on obtient deux droites passant très près de l'origine.

VI - 2 - EXPLOITATION ET INTERPRETATION SOMMAIRE DES RESULTATS

Bien que le but de ce travail préliminaire soit essentiellement de montrer que la S.E.A. est une méthode bien adaptée à l'étude de la cinétique de croissance bidimensionnelle, nous donnerons dans ce paragraphe un aperçu des renseignements sur le mécanisme de croissance bidimensionnelle que l'on peut tirer de ces premiers résultats.

Quatre faits saillants ressortent de notre analyse :

1) *La dépendance linéaire des courbes* $\theta = f(t)$ *pour* $\theta < 0,9$ *(figures VI.1 et 2) montre que la proportion d'atomes incidents restant fixés demeure constante pour* $\theta < 0,9$.
On sait que le nombre $\frac{dn}{dt}$ d'atomes s'adsorbant sur l'unité de surface pendant l'unité de temps est donné par la relation (95)

$$\frac{dn}{dt} = \alpha_c \frac{p - p^{(1)}}{(2\pi\ mkT)^{1/2}} \qquad [VI.1]$$

où T est la température du substrat et α_c un coefficient de collage compris entre 0 et 1. Ce coefficient contient les termes d'interaction entre les atomes d'adsorbat et le substrat (accomodation thermique), ainsi que la probabilité d'avoir des réflexions élastiques . Si α_c est constant, on obtient immédiatement

$$n = \alpha_c \frac{\Delta p}{(2\pi\ mkT)^{1/2}} t + n_0 \qquad [VI.2]$$

où $\Delta p = p - p^{(1)}$ et n_0 le nombre d'atomes sur la surface à $t = 0$. S'il y a N_0 sites d'adsorption par unité de surface,

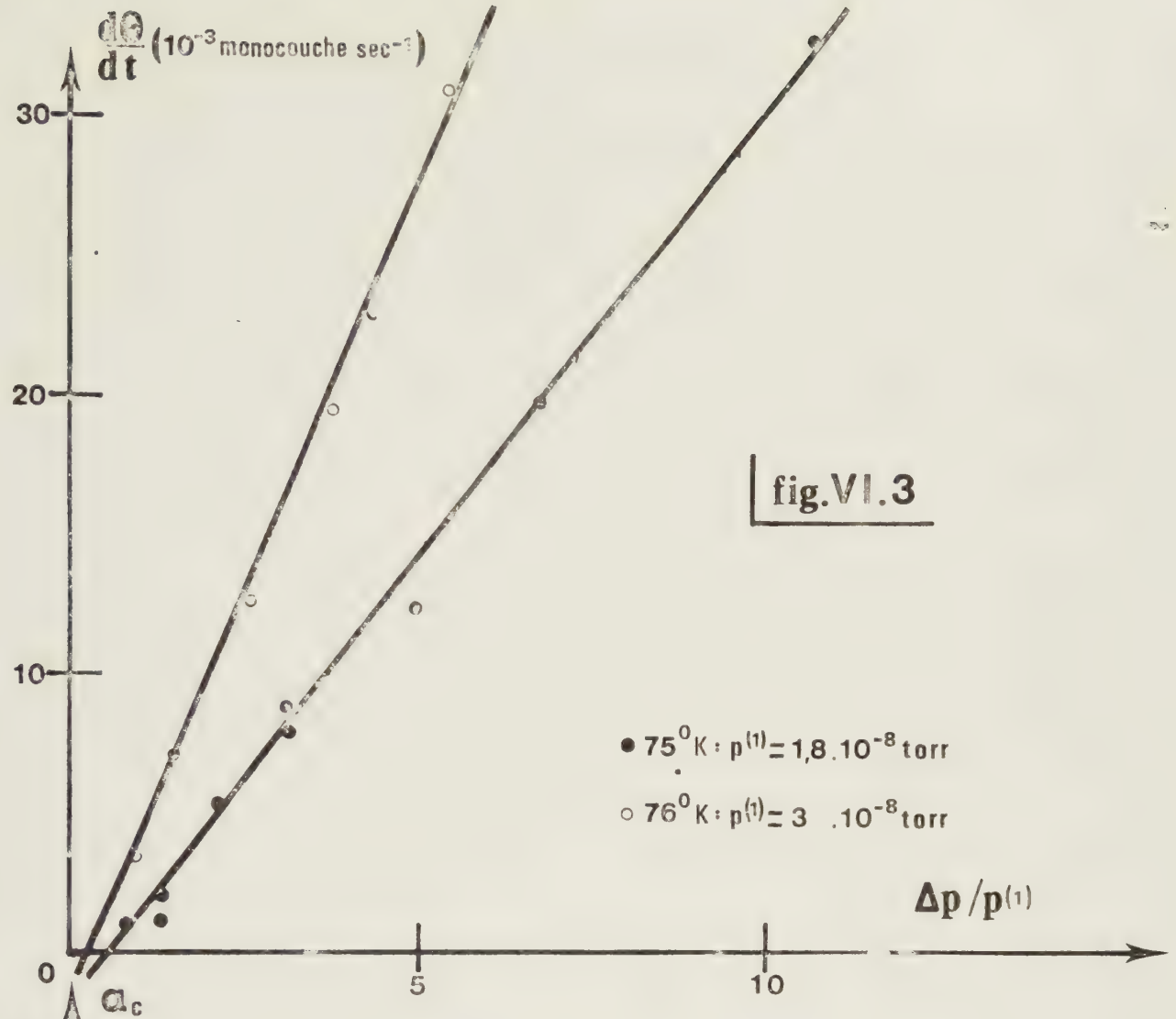


fig.VI.3

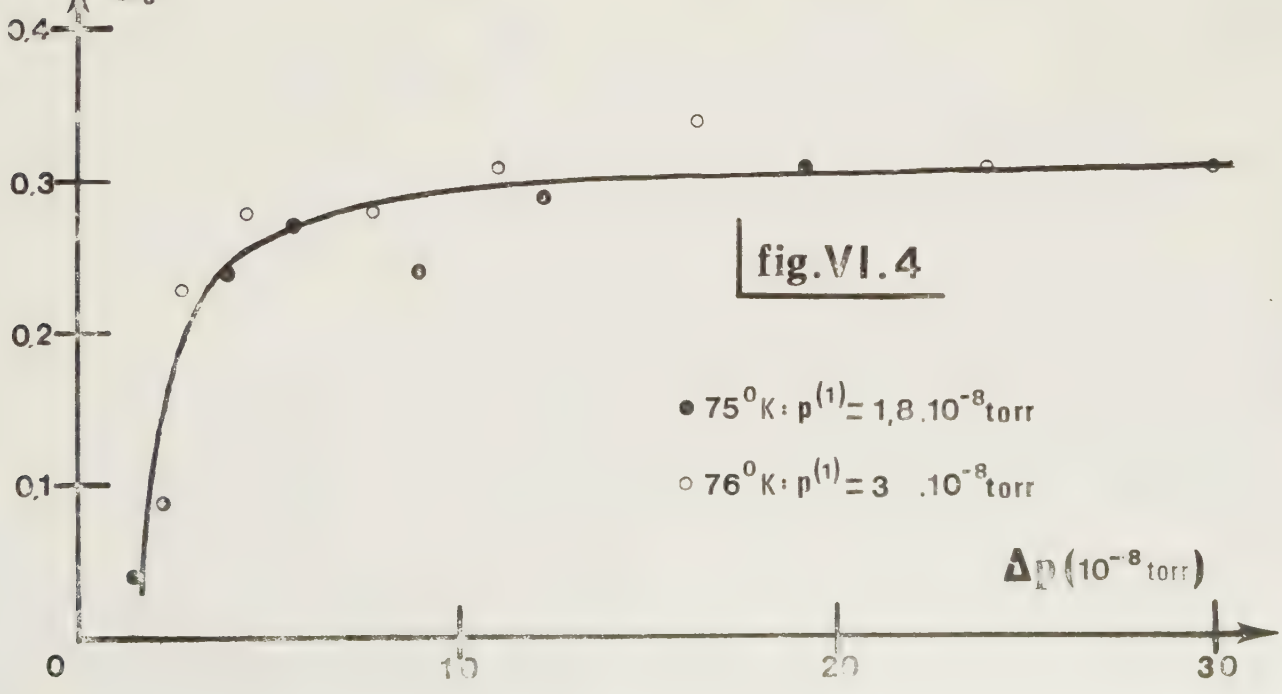


fig.VI.4

on obtient pour le degré de recouvrement :

$$\theta = \frac{\alpha_c}{N_0} \frac{\Delta p}{(2\pi\ mkT)^{1/2}} t + \theta_0 \qquad [VI.3]$$

Cette dernière relation rend compte de la variation linéaire des courbes $\theta = f(t)$ pour $\theta < 0,9$. Elle nous permet également de déterminer α_c. Sur la figure VI.4, nous avons porté α_c en fonction de Δp. Nous remarquons que ce coefficient tend vers 0 pour les faibles sursaturations ($\Delta p < 4.10^{-8}$ torr). Il tend vers une valeur constante et égale à 0,3 pour $\Delta p > 4.10^{-8}$ torr.

2) *La saturation des courbes* $\theta = f(t)$ *pour* $\theta > 0,9$ *s'explique facilement par l'argument suivant. Si le libre parcours moyen des atomes adsorbés en deuxième couche est inférieur à la dimension moyenne des cristaux 2D, il y a réévaporation.*
Il y a compétition entre la proportion d'atomes se fixant sur les sites libres en première couche et celle d'atomes se réévaporant en deuxième couche. Lorsque θ tend vers 1, ce dernier processus (réévaporation en deuxième couche) est prépondérant.

3) *La dépendance linéaire de la vitesse de croissance* $\frac{d\theta}{dt}$ *en fonction de* $\frac{\Delta p}{p(i)}$ *pour* $\theta < 0,9$ *(figure VI.3) s'explique très bien si l'on admet que le libre parcours moyen avant évaporation en première couche est supérieur à la distance moyenne entre germes 2D.* Pour $\theta < 0,9$, il y a incorporation directe des atomes dans le cristal 2D. C'est une situation analogue à la croissance d'une face K pour un cristal 3D.

4) *Il n'y a pas d'énergie d'activation de germination, ou si elle existe, elle est très faible.* Ceci peut se déduire des courbes $\theta = f(t)$ (figures VI.1 et 2) où l'on ne remarque aucun retard à la cristallisation. De même, les courbes de

vitesse $\frac{d\theta}{dt} = f(\frac{\Delta p}{\rho^{(i)}})$ (figure VI.3) montrent que les droites obtenues passent très près de l'origine. Il est possible qu'à très faible sursaturation, la vitesse de croissance devienne nulle et permette de déterminer une énergie d'activation de germination. Cela semble confirmé par les résultats obtenus pour le coefficient de collage qui tend vers 0 à faible sursaturation. Une détermination quantitative de l'énergie d'activation de germination 2D nécessiterait de travailler à des sursaturations très faibles qu'il serait très difficile de maintenir à cause des fluctuations de température et de pression.

Cette analyse assez superficielle de la germination et de la croissance 2D mérite d'être développée. Il faudra reprendre les mesures en contrôlant encore mieux la température et la pression et imaginer un modèle rendant compte quantitativement des résultats expérimentaux.

CHAPITRE VII

CONCLUSION GENERALE

Nous avons montré, au cours de ce travail, que la S.E.A. et la D.E.L. étaient parfaitement aptes à caractériser un changement de phase bidimensionnel dans une couche monoatomique de xénon adsorbée sur du graphite (0001).

Dans un premier temps, nous avons analysé la cristallographie ainsi que l'état de propreté de la surface du substrat de graphite. Les transitions de phase 2D ont été ensuite étudiées thermodynamiquement en mesurant les isothermes d'adsorption en première et deuxième couche dans les domaines de température et de pression compris respectivement entre 50 et 100°K et 5.10^{-10} et 10^{-4} torr. Conjointement, la D.E.L. nous a donné la cristallographie de la phase condensée et a montré que la monocouche solide est un cristal 2D en épitaxie sur la face (0001) du graphite.

L'analyse des isothermes nous a permis de définir le domaine de stabilité en pression et température des première et deuxième couches solides de xénon.

A partir de ces résultats et en appliquant la thermodynamique des phases 2D, nous avons déterminé différentes grandeurs caractérisant le cristal 2D : chaleur latente d'adsorption, énergie de liaison d'un atome de xénon avec le graphite, chaleur et entropie de "fusion" du cristal 2D de xénon. De l'analyse de ces résultats ressortent les faits essentiels suivants :

1) L'état de propreté et cristallographique de la surface du substrat est déterminant pour la qualité des isothermes à marches obtenues et peut être défini sans ambiguité grâce à la S.E.A. et la D.E.L.

2) La S.E.A. est une méthode très sensible d'analyse des

surfaces. Dans le cas d'isothermes à marches, elle peut être étalonnée facilement. Nous avons montré que pour le xénon adsorbé sur le graphite, il est possible de mesurer $\frac{1}{500}$ de monocouche soit 10^{10} atomes environ.

3) La chaleur latente d'adsorption de la première couche de xénon sur le graphite (0001) (5,5 Kcal-mole^{-1}) est plus élevée que la chaleur de condensation d'un cristal de xénon 3D (3,8 Kcal-mole^{-1}).
Ceci explique la croissance bidimensionnelle des phases adsorbées.

4) L'entropie d'adsorption est négative, ce qui montre que les vibrations des atomes de xénon adsorbés sur le graphite (0001) sont légèrement bloquées par rapport à celles d'un atome dans un cristal 3D de xénon.

Après cette analyse thermodynamique et cristallographique des phases adsorbées, nous avons mesuré, par D.E.L., l'amplitude quadratique moyenne de vibration des atomes du cristal 2D de xénon dans une direction voisine de la normale à la surface du graphite. Cette étude a confirmé le bloquage des vibrations des atomes de xénon dans la monocouche solide. Un modèle théorique simple, permettant de calculer les propriétés vibrationnelles de la monocouche adsorbée a été mis au point et donne des résultats en accord raisonnable avec l'expérience.

Enfin, nous avons mesuré la cinétique de croissance du cristal 2D de xénon par S.E.A., c'est la première fois, à notre connaissance, qu'une étude de croissance bidimensionnelle est effectuée. Elle demande à être complétée. En particulier, il serait intéressant d'analyser la cinétique de désorption du cristal 2D. Ceci n'est possible que si l'on dispose d'une vitesse de pompage

suffisante pour maintenir une pression résiduelle faible lors de l'évaporation du cristal 2D. Nous pensons que cela sera réalisable grâce à l'emploi de pompes cryogéniques.

Les méthodes mises en oeuvre ici sont applicables à tous les systèmes où un étalonnage de la S.E.A. est possible. La gamme de pression d'équilibre doit être comprise entre 10^{-10} et 10^{-4} torr. Cependant, le développement thermodynamique présenté doit être effectué dans le cas d'adsorption réversible où un équilibre existe entre le gaz 3D d'adsorbat et la phase adsorbée. Ce développement prend une forme simple dans le cas d'isothermes à marches où une transition phase diluée $\rightleftarrows$ phase condensée à lieu. C'est le cas de l'adsorption des gaz rares sur le graphite (0001).

Les deux méthodes, S.E.A. et D.E.L. utilisées au cours de ce travail ne sont pas les seules capables de donner des renseignements sur le comportement des phases 2D adsorbées. Outre les techniques volumétriques (3,4,12-15), de nouvelles méthodes ont été mises au point et permettent de compléter l'étude des phases 2D. C'est par exemple le cas de la microcalorimétrie (10) ou la RMN (11), l'ellipsométrie (100) et plus récemment la microscopie électronique haute résolution (101). C'est la somme des renseignements obtenus par ces diverses méthodes qui permettra d'acquérir une connaissance complète des phases bidimensionnelles adsorbées.

- A P P E N D I C E S -

A

COEFFICIENT DE DILATATION THERMIQUE DE SURFACE.

Nous avons vu dans le paragraphe IV.1.1. que l'on peut, grâce à la dépendance thermique des pics de Bragg des courbes $I_{oo} = f(V)$, déterminer le coefficient de dilatation thermique de surface α_s d'un cristal de graphite.

Le coefficient de dilatation thermique de surface dans une direction perpendiculaire à cette surface est donné, par définition, par la relation :

$$\alpha_s = \frac{1}{d} \frac{\partial d}{\partial T} \qquad [A.1]$$

où d est la distance entre les deux derniers plans de surface. Si θ est l'angle entre le faisceau incident et la normale à la surface, on a, dans le cas d'une réflexion spéculaire, la loi de Bragg $2d \cos\theta = \lambda$. Sachant que la longueur d'onde λ des électrons incidents d'énergie E est proportionnelle à $E^{1/2}$, nous obtenons :

$$\alpha_s = -\frac{1}{2} \frac{1}{E} \frac{\partial E}{\partial T} \qquad [A.2]$$

Afin de s'assurer que les trois pics étudiés sont bien des pics de Bragg, nous avons fait varier l'angle d'incidence du faisceau électronique sur le cristal et étudié la variation de l'énergie de ces pics. Si ces pics suivent bien une loi cinématique, ils doivent satisfaire la condition

$$V \cos^2 \theta = \text{constante} \qquad [A.3]$$

où V est la tension d'accélération des électrons du maximum de Bragg des courbes $I_{oo} = f(V)$. Nous négligeons ici le potentiel interne du cristal qui est de l'ordre de 10 volts dans le cas

du graphite (55)

Nous avons consigné dans le tableau A.1 les résultats obtenus avec les trois pics à 153, 202 et 253 eV.

TABLEAU A.1

V	253	256	261	271	280
θ(°)	0	5	10	15	20
$V \cos^2 \theta$	253	254	253	253	247
V	202	204	204	213	226
θ	0	5	10	15	20
$V\cos^2 \theta$	202	202	198	199	199
V	153	152	154	156	168
θ	0	5	10	15	20
$V\cos^2 \theta$	153	151	150	146	148

On remarque que les pics à 253 et 202 eV suivent assez bien la loi de Bragg. Le pic à 153 eV la suit moins bien. Nous pensons cependant que ces trois pics ont un comportement cinématique assez prononcé et doivent nous permettre de calculer α_s.

B

PROPORTIONNALITE ENTRE LA HAUTEUR PIC A PIC DE $\frac{dN(E)}{dE}$ ET LA QUANTITE DE MATIERE ADSORBEE.

Une démonstration très simple a été donnée par *WEBER* et *JOHNSON* (28). Admettons deux hypothèses réalistes :

1) *L'aire sous le pic Auger dans la courbe N(E) est proportionnelle à la quantité de matière excitée.*

Cette hypothèse est raisonnable car l'intégrale de N(E) est proportionnelle au courant Auger, donc au nombre d'électrons émis. Ce nombre d'électrons émis est lui-même proportionnel au nombre de centres émetteurs tant que l'on a une quantité de matière excitée inférieure ou égale à une monocouche. Au-delà de $\theta = 1$, il peut y avoir absorption ou diffusion des électrons par la couche supérieure selon l'énergie de la transition Auger étudiée.

2) *La forme du pic Auger dans le spectre N(E) est indépendante du degré de recouvrement.*

Autrement dit, le pic N(E) reste homotétique à lui-même quand le nombre d'atome adsorbé croît.

Supposons que la courbe N(E) soit une fonction continue de l'énergie, le nombre d'électrons Auger émis est l'aire sous la courbe N(E) entre deux limites E_1 et E_2

$$I = \int_{E_1}^{E_2} N(E)\, dE \qquad [B.1]$$

Si l'on a n fois plus d'atomes adsorbés et si $\theta < 1$, le courant Auger, conformément à la première hypothèse est n fois plus grand :

$$I_n = nI = n \int_{E_1}^{E_2} N(E)\, dE \qquad [B.2]$$

$$I_n = \int_{E_1}^{E_2} n\, N(E)\, dE \qquad [B.3]$$

Si l'on pose

$$N_n(E) = n\, N(E) \qquad [B.4]$$

nous avons

$$\frac{d\, N_n(E)}{dE} = n\, \frac{dN(E)}{dE} \qquad [B.5]$$

Ainsi, la dérivée $\frac{dN(E)}{dE}$ est multipliée par un facteur n lorsque le nombre d'atomes adsorbés est lui-même multiplié par n.

Dans la pratique, on prend comme valeur de l'énergie celle des points d'inflexion de la courbe N(E) et on mesure la hauteur pic à pic entre les deux extrema de $\frac{dN(E)}{dE}$. Il est facile de démontrer que [B.5] entraîne que la position en énergie des extrema de $\frac{dN(E)}{dE}$ ne varie pas avec la quantité adsorbée. En effet, si E_0 est la valeur de l'énergie pour laquelle a lieu un de ces extrema, on a :

$$\left[\frac{d^2 N_n(E)}{dE^2}\right]_{E=E_0} = n \left[\frac{dN^2(E)}{dE^2}\right]_{E=E_0} = 0 \qquad [B.6]$$

L'extremum de $\frac{dN_n(E)}{dE}$ a lieu pour la même valeur de l'énergie E_0 que l'extremum de $\frac{dN(E)}{dE}$.

C'est un moyen pratique de s'assurer que la deuxième hypothèse est bien vérifiée.

BIBLIOGRAPHIE

1) C.E. CAMPBELL et M. SCHICK
Phys. Rev. A5 (1973) 1919.

2) C.K. HALL et G. STELL
Phys. Rev. A7 (1973) 1679.

3) Y. LARHER - Thèse (Doctorat ès-Sciences)-
Faculté des Sciences d'Orsay (1970).

4) Y. LARHER
J. Colloïd Interf. Science 37 (1971) 836.

5) J.J. LANDER et J. MORRISSON
Surf. Sci. 6 (1967) 1.

6) J.L. DOMANGE et J. OUDAR
Surf. Sci. 11 (1968) 124.

7) M. KOSTELITZ et J. OUDAR
Surf. Sci. 27 (1971) 124.

8) M. PERDEREAU et J. OUDAR
Surf. Sci. 20 (1970) 80.

9) M. KOSTELITZ, J.L. DOMANGE et J. OUDAR
Surf. Sci. 34 (1973) 431.

10) M. BRETZ, J.G. DASH, D.C. HICKERNELL, E.O. McLEAN, O.E. VILCHE
Phys. Rev. A8 (1973) 1589.

11) J. ROLLEFSON
Phys. Rev. letters 29 (1972) 410.

12) A. THOMY [redacted]
Thèse Doctorat ès-Sciences - Faculté des Sciences de Nancy(196

13) A. THOMY et X. DUVAL
J. Chim. Phys. 66 (1969) 1966.

.../...

14) A. THOMY et X. DUVAL
J. Chim. Phys. 67 (1970) 286.

15) A. THOMY et X. DUVAL
J. Chim. Phys. 67 (1970) 1101.

16) T.L. HILL (1960) : Introduction to Statistical Thermodynamics. Addison-Wesley, Reading, Mass.

17) G.K. HORTON
American J. of Phys. 36 (1968) 93.

18) G.L. PRICE
Ph.D. Université du Sussex (Grande Bretagne) 1973.

19) D.J. BALL et J.A. VENABLES
J. Vac. Sci. Tech. 6 (1969) 468.

20) J.A. VENABLES et D.J. BALL
Proc. Ray. Soc. Lond. A322 (1971) 331.

21) H.M. KRAMER, G.L. PRICE et J.A. VENABLES
Proc. 25th Anniversary meeting of emag, Inst. Physics (1971) 184.

22a) H.M. KRAMER et J.A. VENABLES
J. Crystal Growth 17 (1972) 329.

22b) G.L. PRICE et J.A. VENABLES (à paraître à Surf. Sci.)

23) J.B. THEETEN - Thèse (Doctorat ès-Sciences)
Faculté des Sciences d'Orsay (1973).

24) G. ALBINET - Thèse (Doctorat ès-Sciences)
Faculté des Sciences de Grenoble (1974).

25) A. IGNATIEV, J.B. PENDRY et T.N. RHODIN
Phys. Rev. letters 26 (1971) 189.

26) A. IGNATIEV, T.N. RHODIN, S.Y. TONG, B.I. LUNDQVIST et J.B. PENDRY - Solid State comm. 9 (1971) 1851.

27) A. IGNATIEV et T.N. RHODIN
Phys. Rev. B 8 (1973) 893.

28) R.E. WEBER et A.L. JOHNSON
J. Appl. Phys. 40 (1969) 314.

29) M.H. POLLEY, W.D. SCHAEFFER et W.R. SMITH
J. Phys. Chem. 57 (1953) 469.

30) L. BONNETAIN, X. DUVAL, M. LETORT et P. SOUNY
C.R. Acad. Sci. Paris 242 (1956) 1979.

31) G. ALBINET, J. SUZANNE, J.P. BIBERIAN et M. BIENFAIT
C.R. Acad. Sci. Paris 272 (1971) 1155.

32) P.J. ESTRUP et E.G. MAC RAE
Surface Sci. 25 (1971) 1.

33) J. SUZANNE, J.P. COULOMB et M. BIENFAIT
Surface Sci. 40 (1973) 414.

34) J.J. LANDER et J. MORRISSON
J. Chem. Phys. 37 (1962) 729.

35) R.W. JAMES
The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays
(Bell, London, 1962).

36) A.V. MAC RAE
Surface Sci. 2 (1964) 522

37) A.V. MAC RAE et L.H. GERMER
Phys. Rev. letters 8 (1962) 489.

38) A. IGNAT EV et T.N. RHODIN
Phys. Rev. B8 (1973) 893.

39) J.Y. TONG, T.N. RHODIN et A. IGNAT EV
Phys. Rev. B8 (1973) 906.

40) H.B. LYON et G.A. SOMORJAI
J. Chem. Phys. 44 (1966) 3707.

41) R.E. ALLEN et F.W. DE WETTE
Phys. Rev. 179 (1969) 873.

42) R.F. WALLIS, B.C. CLARK et R. HERMAN
Phys. Rev. 167 (1968) 652.

.../...

43) D.W. JEPSEN, P.M. MARCUS et F. JONA
Surface Sci. 41 (1974) 223.

44) J.M. WILSON et T.J. BASTOW
Surface Sci. 26 (1971) 461.

45) C.D. GELATT, M.G. LAGALLY et M.B. WEBB
Bull. Am. Phys. Soc. 14 (1969) 793.

46) R.E ALLEN
The J. Of Vac. Science and Tech. 9 (1972) 934.

47) L. DOBRZYNSKI et A.A. MARADUDIN
Bull. Am. Phys. Soc. 17 (1972) 133.

48) CHUAN C. CHANG
Surface Sci. 25 (1971) 53.

49) J.J. LANDER
Phys. Rev. 91 (1953) 1382.

50) L.A. HARRIS
J. Appl. Phys. 39 (1968) 1419.

51) M. PERDEREAU
Surface Sci. 24 (1971) 239.

52) M.P. SEAH
Surface Sci. 32 (1972) 703.

53) F MEYER et J.J. WRAKKING
Surface Sci. 33 (1972) 271.

54) J.H. POLLARD
Surface Sci. 20 (1970) 269.

54 bis) J. SUZANNE, J.P. COULOMB, M. BIENFAIT
Surface Sci. 40 (1973) 414.
Surface Sci. 44 (1974) 141.

55) J.J. LANDER et J. MORRISSON
J. Appl. Phys. 35 (1964) 3593.

56) G.F. AMELIO et E.J. SCHEIBNER
Surface Sci. 11 (1968) 242.

57) G.R. HENNIG
Chemistry and Physics of Carbon, tome II. (P.L. Walker Ed.), Marcel Dekker, New York (1966) 1-49.

58) J.T. GRANT et T.W. HAAS
Surface Sci. 24 (1971) 332.

59) J.P. COAD et J.C. RIVIERE
Surface Sci. 25 (1971) 609.

60) J.T. GRANT et T.N. HAAS
Phys. letters 33A (1970) 386.

61) E.J. SCHEIBNER et L.N. THARP
Surface Sci. 8 (1967) 247.

62) G. DAVID - Thèse Docteur-Ingénieur
Faculté des Sciences Strasbourg 1968.

63) G. ALBINET - Thèse (Doctorat de Spécialité)
Faculté des Sciences de Marseille-Luminy (1970).

64) G. ALBINET, J.P. BIBERIAN et M. BIENFAIT
Phys. Rev. B3 (1971) 2015.

65) J.P. BIBERIAN, M. BIENFAIT et J.B. THEETEN
Acta Cryst. A29 (1973) 221.

66) A.C. BAILEY et B. YATES
J. Appl. Phys. 41 (1970) 5088.

67) A. IGNATIEV , A.V. JONES et T.N. RHODIN
Surface Sci. 30 (1972) 573.

68) L.O. WERME, T. BERGMARK et K. SIEGBAHN
Phys. Scripta 6 (1972) 141.

69) H.M. KRAMER - Thèse Ph.D
Université du Sussex (Grande Bretagne) 1974.

.../...

70) M.L. TARNG et G.K. WEHNER
J. Appl. Phys. 44 (1973) 1534.

71) P.W. PALMERG et T.N. RHODIN
J. Appl. Phys. 39 (1968) 2425.

72) P.N. PALMERG
Surface Sci. (1971) 598.

73) H.H. FARRELL et M. STRONGIN
Phys. Rev. B6 (1972) 4703.

74) K. CLUSIUS et L. RICCOBONI
Z. Physik. Chem. B38 (1937) 81.

75) H. FENICHEL et B. SERIN
Phys. Rev. 142 (1966) 490.

76) S. ROSS et J.P. OLIVIER
On Physical Adsorption (Wiley, New-York, 1964).

77) J.R. SAMS, G. CONSTABARIS et G.D. HALSEY
J. Phys. Chem. 64 (1960) 1689.

78) A. CLARK
The theory of adsorption and catalysis (Academic Press, New-York and London, 1970).

79) J. REGNIER
Communication privée.

80) J.H. de BOER
The Dynamical Character of Adsorption (Oxford, Clarendon Press 1953).

81) J.K. KJEMS, L. PASSELL, H. TAUB et J.G. DASH
Phys. Rev. Letters 32 (1974) 724.

82) J.B. THEETEN, J.L. DOMANGE et J.P. HURAULT
Solid State Comm. 13 (1973) 993.

83) R.E. ALLEN et F.W. de WETTE
Phys. Rev. 188 (1969) 1320.

84) G.K. HORTON
Ann. J. Phys. 36 (1968) 93

85) G. POLLACK
Rev. Mod. Phys. 36 (1964) 748

86) A.A. MARADUDIN, E.W. MONTROLL, G.H. WEISS et I.P. IPATOVA
Solid State Physics (1971).

87) J. SUZANNE, P. MASRI et M. BIENFAIT
Surface Sci. 43 (1974) 441.

88) L. DOBRZYNSKI et J. FRIEDEL
Surface Sci. 12 (1968) 469.

89) L. DOBRZYNSKI
Ann. Phys. 4 (1969) 637.

90) J.P. COULOMB, J. SUZANNE, M. BIENFAIT et P. MASRI
Solid State Comm. (en cours de publication).

91) P. MASRI
Thèse (Doctorat Es-Sciences) Faculté des Sciences d'Orsay (1971).

92) P. MASRI
J. Phys. Chem. Solids 34 (1973) 435.

93) J.P. COULOMB
Thèse (doctorat de Spécialité) U.E.R. Marseille-Luminy (1974).

94) International tables for X-ray Crystallography
Vol. III p. 232 (1968) Birmingham : Kynoch Press.

95) J.P. HIRTH et G.M. POUND
Condensation and Evaporation (Progress in Materials Science.
Pergamon Press, 1963).

96) J.B. HUDSON et J.S. SANDEJAS
J. Vac. Sci. Technol. 4 (1967) 230.

97) J.B. HUDSON et J.S. SANDEJAS
Surface Sci. 15 (1969) 27.

98) J.B. HUDSON et C.M. LO
Thin Solid Films. 12 (1972) 261.

99) NGUYEN Tân Tuân Anh
Thèse (Doctorat d'Etat) U.S.M. Grenoble (1973).

100) G. QUENTEL, J.M. RICKARD et R. KERN
Le Vide 163-165 (1973) 17.

101) J.A. VENABLES
Communication personnelle.

102) J. SUZANNE, J.P. COULOMB et M. BIENFAIT
Communication au 3rd Nevac Symposium (Utrecht 1974).
En cours de publication à Surface Sci.

LEGENDE DES FIGURES

Fig.III.1.- Vue d'ensemble de l'appareillage utilisé au cours de ce travail.

Fig.III.2.- Système d'introduction du xénon.

Fig.III.3.- Porte-échantillon.

Fig.III.4.- Manipulateur.

Fig.IV.1.- Spectre Auger d'une surface de graphite dans des conditions optimales de propreté (type Gr.1). Aucun pic d'impureté n'est visible. Seule la série des pics graphite à 270 eV est présente.

Fig.IV.2.- Série des pics graphite à 270 eV.

Fig.IV.3.- Série des pics graphite à 20 eV pour une surface très [illegible]

Fig.IV.4.- Spectre Auger d'une surface de graphite (traces d'oxygène et de soufre) légèrement contaminée (type Gr.2).

Fig.IV.5.- Série des pics graphite à 20 eV pour une surface légèrement contaminée et moyennement cristallisée (ordre à courte distance) (type Gr.2).

Fig.IV.6.- Spectre Auger d'une surface de graphite contaminée par de l'oxygène et du soufre.

Fig.IV.7.- Série des pics graphite à 20eV pour une surface contaminée et désordonnée (type Gr.3). Il y a un seul pic à 20 eV.

Fig.IV.8.- Spectre Auger d'une monocouche de xénon adsorbée sur le graphite (0001).

Fig.IV.9.- Isotherme d'adsorption en première couche du xénon sur le graphite (0001) à 89°K. En ordonnée est portée la hauteur pic à pic I de $\frac{dN(E)}{dE}$ pour la transition à 40 eV et en abcisse la pression p_{Xe} de xénon dans l'enceinte.

Fig.IV.10.- Isothermes d adsorption en première couche du xénon sur le graphite (0001) mesurées entre 85 et 102°K (cristal type Gr.1).

Fig.IV.11.- Isothermes d'adsorption en première couche du xénon sur le graphite (0001) : parties à faible degré de recouvrement (cristal type Gr.1).
a) températures comprises entre 86 et 92°K
b) températures comprises entre 93 et 102°K

Fig.IV.12.- Isothermes d'adsorption en première couche du xénon sur le graphite (0001) entre 75 et 85°K (cristal type Gr.1'). La surface du cristal Gr.1' étant de qualité moins bonne que celle de Gr.1, les marches sont moins abruptes que celles de la figure IV.10.

Fig.IV.13 - Spectre Auger d'une surface de graphite légèrement contaminée (traces d'oxygène et de soufre). La série des pics à 20 eV indique une surface assez bien cristallisée comme le confirme la D.E.L.

Fig.IV.14.- Isothermes d'adsorption en première couche du xénon sur le graphite (0001) entre 85 et 91°K dans le cas d'une surface de graphite de type Gr.2. Les marches sont beaucoup moins abruptes que celles de la figure IV.10 ; la partie verticale est réduite.

Fig.IV.15.- Isotherme d'adsorption en deuxième couche du xénon sur le graphite (0001) à 60°K. Les points ●■▲ correspondent à des mesures effectuées à des moments différents et donne l'ordre de grandeur de la dispersion des résultats.

Fig.IV.16.- Diagramme de D.E.L. d'une monocouche de xénon adsorbée sur le graphite (0001) pour V = 64 Volts. Les six taches extérieures sont dues au graphite + xénon. Les six taches intérieures sont dues au xénon seul et représentent une structure $\sqrt{3}.\sqrt{3}$.

Fig.IV.17.- Localisation des atomes de xénon au centre des hexagones formés par 6 atomes de carbone du graphite (0001) telle qu'on peut la déduire de la figure IV.6. Cette structure existe sur toute la partie horizontale des isothermes.

Fig.IV.18.- Diminution de l'intensité d'une tache non spéculaire (01) du graphite lors de la formation de la monocouche solide de xénon.

Fig.IV.19.- Variation de l'intensité d'une tache de surstructure (01) du xénon en fonction de la pression lors de la formation de la première couche solide. Il y a un décalage dans la pression d'apparition et de disparition des taches de surstructure selon que l'on procède à pression croissante ou décroissante.

Fig.IV.20.- Courbes donnant l'intensité de la tache spéculaire du cliché de D.E.L. en fonction de la tension d'accélération des électrons incidents avec ou sans xénon.

Fig.IV.21.- Logarithme de la pression 3D de xénon de la première et deuxième couche en fonction de la température. Les points correspondent à nos résultats expérimentaux. Les courbes en pointillés (— — et —·—·—) représentent les résultats de *THOMY* et *DUVAL* concernant la première et deuxième couche respectivement.
——·——correspond à la courbe de pression de vapeur du cristal de xénon 3D.

Fig.IV.22.- Cristal bidimensionnel de xénon en épitaxie sur la face (0001) du graphite. Le cercle hâchuré représente un atome de xénon en position de pas répétable.

Fig.IV.23.- Variation de la chaleur isostérique de la monocouche de xénon en fonction du degré de recouvrement.

Fig.V.1.- Figure de D.E.L. de la monocouche de xénon pour V=35 Volts. Seules, les taches de surstructure dues au xénon sont visibles.

Fig.V.2.- Valeur de l'amplitude quadratique moyenne des vibrations atomiques de la monocouche de xénon en épitaxie sur le graphite (0001), en fonction de la température par rapport à celle à 48°K. La direction de vibration fait un angle de 17° avec la normale à la surface. Les deux droites en pointillées (— - - — et — - - —) représentent respectivement les valeurs moyennes expérimentales de $\Delta \langle u^2 \rangle_T$ sans ou avec correction du potentiel interne de 10 eV. Les faisceaux hâchurés donnent dans les deux cas la dispersion des résultats. Les résultats du calcul théorique à l'aide du potentiel IN (trait plein) ou AN (— — —) sont également représentés.

Fig.V.3.- Le xénon en épitaxie sur le graphite (0001) et axes de référence. L'axe Z est perpendiculaire au plan de la figure.

Fig.V.4.- Amplitudes quadratiques moyennes de vibration des atomes de la première couche de xénon solide en épitaxie sur le graphite (0001) en fonction de la température. Le calcul est effectué pour les directions parallèles (//) et perpendiculaires (⊥) à la surface à partir des potentiels IN et AN. Nous avons également reporté les valeurs de $\langle u^2 \rangle$ calculées par *ALLEN* et *DE WETTE* pour les atomes de volume et de surface (111) d'un cristal 3D de xénon.

Fig.VI.1.- Degré de recouvrement en fonction du temps pour la formation de la première couche solide de xénon sur le graphite (0001) pour différentes sursaturations ($T=75°K$; $p^{(1)}=1,8.10^{-8}$ torr).

COURBE	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\frac{\Delta p}{p^{(1)}}$	10,1	6,2	4,4	3,1	3,1	2,2	1,2	1,2	0,83

Fig.VI.2.- Degré de recouvrement en fonction du temps pour la formation de la première couche solide de xénon sur le graphite (0001) pour différentes sursaturations ($T=76°K$; $p^{(1)}=3.10^{-8}$ torr).

COURBE	1	2	3	4	5	6	7
$\frac{\Delta p}{p^{(1)}}$	10	8	5,4	3,7	2,6	1,5	0,9

Fig.VI.3.- Vitesse de croissance du cristal 2D de xénon en fonction de la sursaturation pour $T=75°K$ et $T=76°K$ ($\theta \leq 0,9$).

Fig.VI.4.- Coefficient de collage des atomes de xénon lors de la formation du cristal 2D en fonction de $\Delta p = p-p^{(1)}$ ($\theta \leq 0,9$).